Experimentelle Untersuchungen des homogenen thermischen Zerfalls dreiatomiger Moleküle in Stoßwellen

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Georg-August-Universität

zu Göttingen

vorgelegt von

Hans-Alexander Olschewski

aus Heilsberg in Ostpreußen

Göttingen 1965

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544315_0050

Experimentelle Untersuchungen des homogenen thermischen Zerfalls dreiatomiger Moleküle in Stoßwellen

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Georg-August-Universität

zu Göttingen

vorgelegt von

Hans-Alexander Olschewski

aus Heilsberg in Ostpreußen

Göttingen 1965

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

D 7

Referent Prof. Dr. W. Jost
Korreferent Prof. Dr. E. Meyer

Tag der mündlichen Prüfung : 25. 2. 1965

Meinem verehrten Lehrer , Herrn Prof. Dr. W. Jost danke ich für die Anregung und stete freundliche Förderung dieser Arbeit.

Herr Privatdozent Dr. H. Gg. Wagner hat mir mit fruchtbarer Kritik und vielen wertvollen Ratschlägen stets zur Seite gestanden. Herr Dipl. Phys. J. Troe hat in kameradschaftlicher Weise bei den Messungen geholfen. Ihnen allen und den Herren der Werkstatt unter Herrn W. Knorr danke ich für die stets gewährte Unterstützung.

Die Arbeit wurde aus Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft, des Fonds der Chemie und der Frauenhofer Gesellschaft unterstützt.

INHALTSVERZEICHNIS

I. ZUSAMMENFASSUNG 1

II. VERSUCHSANORDNUNG 5

Erzeugung von Stoßwellen im Stoßwellenrohr 5

Berechnung der Zustände hinter einfallender und reflektierter Stoßwelle 6

Beschreibung der Stoßwellenapparatur 7

A. Der Hochdruckteil 9

B. Der Niederdruckteil mit Pumpen und Gemischeinlaß 10

Ausführung und Auswertung der Messungen 13

III. THERMISCHER ZERFALL VON SO_2 16

Experimentelle Ergebnisse über SO_2 16

A. Absorption von SO_2 17

B. Zerfallsgeschwindigkeit von SO_2 19

Diskussion des SO_2-Zerfallsmechanismus 23

Unimolekularer Zerfall von SO_2 28

IV. THERMISCHER ZERFALL VON CS_2

Experimentelle Ergebnisse über CS_2 30

A. Absorption von CS_2 32

B. Zerfallsgeschwindigkeit von CS_2 34

Diskussion des Reaktionsschemas 38

Diskussion des unimolekularen Zerfallsschrittes 39

EXPERIMENTE MIT H_2O 50

EXPERIMENTE MIT H_2S 53

LITERATURVERZEICHNIS 59

I. ZUSAMMENFASSUNG

Versucht man, die Geschwindigkeitskonstante des unimolekularen Zerfallsschrittes von verschiedenen Molekülen zu bestimmen, so sind bei dreiatomigen Molekülen gute Aussichten vorhanden, den unimolekularen Zerfall vollständig untersuchen zu können, da die Zahl möglicher Folgereaktionen vergleichsweise klein und der Verlauf der Potentialflächen des Moleküls noch überschaubar ist.

Als experimentelle Methode für die Untersuchung des homogenen thermischen Zerfalls gasförmiger Substanzen hat sich die Stoßwellenmethode bewährt.[1,2]. Bei dieser Versuchstechnik werden die in statischen Apparaturen oft störenden Wandeinflüsse ausgeschaltet, und bei kurzer Einstellzeit und großer Variationsmöglichkeit der Versuchsbedingungen lassen sich leicht die hohen Temperaturen erzeugen, die für den Zerfall der untersuchten Moleküle notwendig sind.

Bei den in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Messungen wird mit Reaktionsgemischen gearbeitet, bei denen durch Inertgasverdünnung der untersuchten Substanz die Zahl möglicher Folgereaktionen klein gehalten wird, sowie die Änderung der Reaktionsbedingungen durch die ablaufende Reaktion vernachlässigbar bleibt. Da die Reaktionen sehr schnell (in etwa 1 bis 10^3 µsec) ablaufen, benutzt man für die kontinuierliche Aufnahme der auftretenden Konzentrationsänderungen photoelektrische Verfahren, die für den Nachweis der verwendeten kleinen Konzentrationen reagierender Substanz im Inertgas empfindlich genug sein müssen.

Trotz Inertgasverdünnung kann in ungünstigen Fällen die Zerfallsreaktion durch bimolekulare Reaktionen der untersuchten Moleküle untereinander überdeckt sein. Weiter kamen Reaktionen im Einleitungsschritt entstehender Radikale mit dem Ausgangsprodukt den Zerfall beeinflussen.

Gaydon, Kimbell und Palmer [3] untersuchten den thermischen SO_2-Zerfall mit Reaktionsgemischen von 4 - 32 Prozent SO_2 in Ar. Der unimolekulare Einleitungsschritt des Zerfalls ist durch bimolekulare Schritte überlagert und läßt sich erst bei erheblich höherer Inerstgasverdünnung isolieren. Den gleichen Fall fanden Huffman und Davidson [4] beim NO_2 in einem Teil des Versuchsbereichs.

Der N_2O-Zerfall wurde bei Konzentrationen bis hinab zu 0,5 Prozent N_2O in verschiedenen Trägergasen in Nieder- und Hochdruckbereich der unimolekularen Reaktion untersucht [5]. Es wurde gezeigt, daß hier im gesamten Versuchsbereich die im Einleitungsschritt gebildeten O-Atome sofort mit N_2O weiterreagieren, so daß stets die doppelte Geschwindigkeit bestimmt wurde und damit dann doch Aussagen über den unimolekularen Zerfallsschritt möglich waren. Gaydon, Kimbell und Palmer [6] fanden das gleiche Verhalten bei ihren Experimenten über den CS_2-Zerfall.

In dieser Arbeit soll über unsere Messungen der Zerfallsreaktionen von SO_2, CS_2, H_2O und H_2S berichtet werden.

In Abhängigkeit von der Temperatur ließen sich beim SO_2-Zerfall zwei Bereiche unterscheiden: Im ersten ($7500\ ^oK > T > 4500\ ^oK$) befolgte der Zerfall für Konzentrationen von 0,05 - 1 Prozent stets ein Gesetz erster Ordnung und die Geschwindigkeitskonstanten k' waren in allen Fällen proportional der Gesamtkonzentration ($1{,}5.10^{-5}$ bis 7.10^{-5} Mol/cm^3) :

$$\frac{d[SO_2]}{dt} = -k_1'[M]\cdot[SO_2]$$

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_1 wird beschrieben durch

$$k_1 = 10^{14,4} \exp\left(-\frac{110}{RT}\ \text{Kcal/Mol}\right) \frac{\text{cm}^3}{\text{Mol}\cdot\text{sec}}.$$

Im zweiten Gebiet ($4000\ ^oK > T > 3000\ ^oK$) verläuft der Zerfall bei den höchsten angewandten SO_2-Konzentrationen (1 Prozent SO_2 in Ar) bimolekular nach

$$\frac{d[SO_2]}{dt} = -k_b \cdot [SO_2]^2$$

mit

$$k_b = 10^{15,0} \exp\left(-\frac{70}{RT}\ \text{kcal/Mol}\right) \frac{cm^3}{Mol \cdot sec}.$$

Wertete man zum Vergleich die hier erhaltenen Zerfallskurven im ersten Viertel des Zerfalls nach einem Gesetz erster Ordnung aus, so war k/[M] etwa der SO_2-Konzentration proportional (variiert zwischen 0,05 und 1 Prozent SO_2 in Ar). Nach höheren Temperaturen und geringeren Konzentrationen hin näherte sich k/[M] "asymptotisch" der Verlängerung der oberhalb von T = 4500 °K bestimmten Geraden. Diese Ergebnisse lassen sich mit denen von Gaydon et al. vereinbaren.

Zum Vergleich mit dem schon bekannten CO_2-Zerfall [7] wurde der von CS_2 gemessen. Dieser konnte besonders günstig in einem Temperaturbereich von 1850 °K bis 3200 °K ermittelt werden. Durch Erniedrigung der CS_2- Konzentration bis um einen Faktor 500 (bis zu 1/1000 Prozent CS_2 in Ar) gegenüber den Bedingungen bei Gaydon et al. [6] konnten wir die Folgeschritte unterdrücken und so die wirkliche Geschwindigkeit des unimolekularen Einleitungsschrittes erhalten. Es war

$$\frac{d[CS_2]}{dt} = -k_1 \cdot [M] \cdot [CS_2]$$

$$k_1 = 10^{15,56} \exp\left(-\frac{80,3}{RT}\ \text{kcal/Mol}\right) \frac{cm^3}{Mol \cdot sec}.$$

Die Inertgaskonzentration wurde um einen Faktor 10 zwischen 10^{-5} und $11,5.10^{-5}$ Mol/cm^3 variiert. Wegen der geringen Konzentrationen an reaktionsfähigen Teilchen im Trägergas waren die Stoßwellen- und Reaktionsbedingungen bei den CS_2-Experimenten besonders "sauber" und die Ergebnisse deshalb von bisher unerreichter Zuverlässigkeit.

Bei beiden Molekülen konnte also die Geschwindigkeit des unimolekularen Zerfallseinleitungsschrittes bestimmt werden.

Die Dissoziation von CS_2 erfolgt ebenso wie die von CO_2 und N_2O vom elektronischen Grundzustand auf solche anderer Multiplizität. Das ist beim SO_2 nicht der Fall.

Die charakteristischen Temperaturen der "härtesten" Schwingungen der genannten Moleküle liegen außer beim SO_2 alle bei den Temperaturen, bei denen das Gesetz für den unimolekularen Zerfall ermittelt wurde. Deshalb ist in diesen Fällen eine Verringerung der Zahl der für den Zerfall wirksamen Oszillatoren zu vermuten.

Noch wichtiger wird dieser Effekt beim H_2O und H_2S. Hier liegen die charakteristischen Temperaturen zweier Schwingungen bei großen, nahezu gleichen Werten. Wir erwarten deshalb, daß hier die experimentell bestimmte scheinbare Aktivierungsenergie nahe an dem Wert der Bindungsdissoziationsenergie liegen sollte.

Vorläufige Messungen über den Zerfall dieser Moleküle zeigten, daß für genaue Messungen die benutzte Apparatur nicht gut geeignet ist. Die Versuche sollen mit einer empfindlicheren und für die speziellen Anforderungen erweiterten Meßanordnung fortgesetzt werden.

II. VERSUCHSANORDNUNG

Erzeugung von Stoßwellen im Stoßwellenrohr

Ein Stoßwellenrohr besteht im einfachsten Fall aus einem geschlossenen langen Rohr von gleichbleibendem Querschnitt. Durch eine Membran wird es in zwei Teile unterteilt, die mit geeigneten Gasen von verschiedenem Druck gefüllt sind. Im Hochdruckteil befindet sich das Treibgas; meist wird Wasserstoff oder Helium verwandt. Das zu untersuchende Gas wird, mit einem inerten Trägergas (meist Ar) verdünnt, in den Niederdruckteil eingefüllt, der mit den Meßeinrichtungen ausgerüstet ist (Abb.2).

Beim plötzlichen Entfernen der Membran läuft eine Stoßwelle mit Überschallgeschwindigkeit in den Niederdruckteil, die das Gas aufheizt und komprimiert. Gleichzeitig läuft ein Verdünnungsfächer in den Hochdruckteil: das Treibgas kühlt sich bei der Expansion ab.

Die Trennungsfläche zwischen Treib- und Reaktionsgas, die Kontaktfläche, folgt der Stoßfront mit der Strömungsgeschwindigkeit der Gaspartikel.

Wird die Stoßwelle am geschlossenen Rohrende reflektiert, so verdoppelt sich in erster Näherung die Temperatur. Druck und Dichte nehmen um mehr als das Doppelte zu.

In einem schematischen Weg-Zeit-Diagramm zeigt Abbildung 1 die Ausbreitungsgeschwindigkeit von einfallender Stoßwelle, reflektierter Welle, Kontaktfläche und Verdünnungswelle. Sie gibt einen Überblick über die im Stoßwellenrohr erzeugten Zustände, beschrieben durch Dichte ϱ , Druck p und Temperatur T:

1)	Ausgangszustand im Niederdruckteil	ϱ_1, T_1, p_1
2)	Zustand hinter der einfallenden Stoßfront	ϱ_2, T_2, p_2
3)	Zustand hinter der Kontaktfläche	ϱ_3, T_3, p_2
4)	Ausgangszustand im Hochdruckteil	ϱ_4, T_1, p_4
5)	Zustand hinter der reflektierten Welle	ϱ_5, T_5, p_5

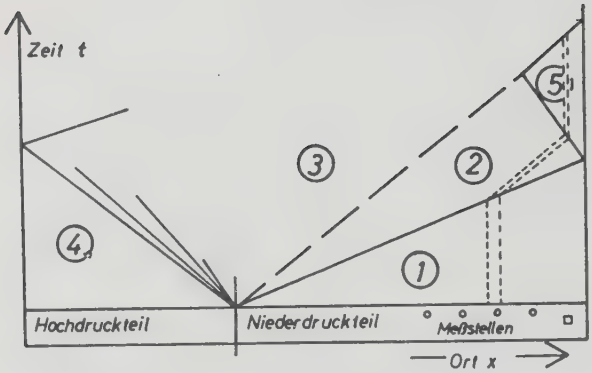


Abb. 1 Wirkungsweise eines gasbetriebenen Stoßwellenrohres, schematisches Weg-Zeit-Diagramm

Berechnung der Zustände hinter einfallender und reflektierter Stoßwelle

Die Temperaturen und Dichten der Gase hinter einfallender und reflektierter Stoßwelle wurden als Funktion der Geschwindigkeit und der einfallenden Stoßwelle mit dem in [7] beschriebenen Iterationsverfahren bestimmt. Es werden dabei zugrunde gelegt die Erhaltungssätze für Masse, Impuls und Energie und das ideale Gasgesetz [2]. Der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme wird Rechnung getragen. Die Enthalpiewerte für Ar wurden entnommen aus [8], die für SO_2, CS_2, H_2S und für H_2O aus [9].

Bei der Ableitung der zur Berechnung der Stoßwellendaten nötigen Grundgleichungen werden folgende idealisierende Voraussetzungen gemacht: Die Strömung sei eindimensional, und es finden keine Wärmeverluste an die Rohrwand statt. Diese Voraussetzungen sind in der Praxis bei geeigneter Dimensionierung des Stoßwellenrohres hinreichend gut zu erfüllen.

Zur Berechnung der Daten wurde die momentane Geschwindigkeit und der einfallenden Stoßwelle im Augenblick der Reflexion am geschlossenen Rohrende benutzt. Man erhielt diese aus der über drei Meßstrecken bestimmten Geschwindigkeit. Die Stationarität der Stoßwellenausbreitung mußte deshalb sorgfältig kontrolliert werden und eventuelle kleine Abweichungen mußten berücksichtigt werden. Die auftretende Dämpfung der Geschwindigkeit der einfallenden Stoßwelle war gering Bei einer Meßgenauigkeit von 0,1 Prozent betrug die Dämpfung der Stoßwellengeschwindigkeit 0,2 bis 1 Prozent pro Meter Laufstrecke. Alle Messungen mit einer höheren Dämpfung wurden bei der Auswertung nicht berücksichtigt.

Wegen der geringen Konzentration reaktionsfähiger Teilchen in dem als Wärmebad wirkenden inerten Trägergas wurden für Temperaturänderungen bzw. Volumenänderungen im Laufe der Zerfallsreaktion durch Reaktionswärmen bzw. Teilchenvermehrung keine Korrekturen angebracht. Bei Konzentrationen der reagierenden Moleküle um ein Prozent erscheint diese Vernachlässigung nicht mehr gerechtfertigt. Da wir jedoch meist bei Konzentrationen um oder unter ein Promille der untersuchten Substanz gemessen haben, entstand durch diese Vereinfachung kein merkbarer Fehler.

Beschreibung der Stoßwellenapparatur

Die Störung, die durch das nicht ideale Bersten der Membran hervorgerufen wird, muß beim Aufbau einer Stoßwellenapparatur berücksichtigt werden. Man rechnet damit, daß für die Stabilisierung der Stoßfront eine "Anlaufstrecke" von der zehn- bis zwanzigfachen Länge des Rohrdurchmessers notwendig ist.

Die Zerfallsreaktionen wurden meist hinter der reflektierten Stoßwelle beobachtet. In Experimenten über den N_2O-Zerfall ist gezeigt worden, daß bei unserer Art der Auswertung der Stoßwellenmessungen Übereinstimmung besteht zwischen den hinter einfallenden und reflektierten Stoßwellen bestimmten Ergebnissen[4]

Bei genügender Länge des Hochdruckteiles wird die Messung nicht durch das Eintreffen des reflektierten Verdünnungsfächers beendet, sondern man kann die optimal mögliche Zeit zur Messung ausnutzen, die gegeben ist durch die Zeitdifferenz zwischen dem Eintreffen der reflektierten Welle am Beobachtungsfenster und der Störung durch Wechselwirkung von reflektierter Welle und Kontaktfläche.

Der Niederdruckteil des nach diesen Überlegungen gebauten Stoßwellenrohres war 4,90 m lang, der Hochdruckteil hatte eine Länge von 4,00 m. Die unter Zugrundelegung dieser Maße berechneten maximalen Meßzeiten waren für Argon als Trägergas:

$$\Delta t_{Ar} \approx 1000\ \mu\text{sec} \quad \text{bei} \quad M = 3{,}46 \quad \text{und}$$

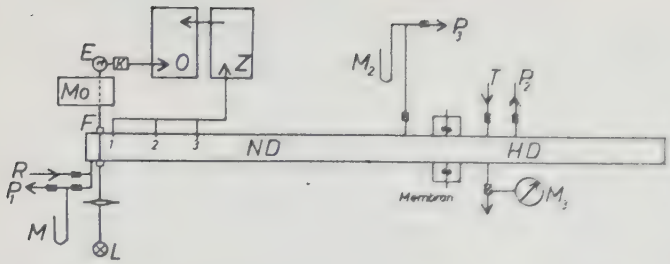
$$\Delta t_{Ar} \approx 1200\ \mu\text{sec} \quad \text{bei} \quad M = 4{,}41 \quad \left(M = \frac{u_1}{a_{Ar}}\right.,$$

a_{Ar} = Schallgeschwindigkeit in Argon bei NTP).

Hoch- und Niederdruckteil der Stoßwellenapparatur war aus Messingrohr von 80 mm Innendurchmesser mit einer Wandstärke von 5 mm gefertigt. Der zulässige statische Maximaldruck wurde nach dem AD-Merkblatt B 1 (Berechnung von Druckbehältern, August 1959) mit einem Sicherheitsbeiwert von 2,0 berechnet zu 75 atm. Die entsprechende Stoßbeanspruchung ist etwa 40 atm. Deshalb war die oberste Grenze für den Treibdruck auf 30 atm. festgelegt.

Beim Bersten der Membran und beim Abbremsen der strömenden Gase traten in Rohrlängsrichtung große Kräfte auf. Da die optischen Meßeinrichtungen durch Verschieben des Rohres dejustiert werden würden, lag der Niederdruckteil auf drei Betonsockeln verankert. Die gesamten optischen und elektronischen Teile wurden isoliert vom Rohr aufgebaut. So wurde verhindert, daß sich Schwingungen vom Rohr auf die Meßgeräte übertrugen und die Meßergebnisse unkontrollierbar beeinflußten.

Einen Überblick über die gesamte Apparatur zeigt die folgende Abbildung 2. Es soll nun genauer auf wichtige Einzelheiten eingegangen werden.



ND - Niederdruckteil
HD - Hochdruckteil
1,2,3 - drei Geschwindigkeitsmeßstellen
L - Lichtquelle
Mo - Monochromator
SEV - Fotovervielfacher
K - Kathodenverstärker
O - Oszillograph
Z - elektronischer Zähler
P_i - Vakuumpumpenanschluß
M_i - Manometer
R - Einlaß für Reaktionsgemisch
T - Einlaß für Treibgas
F - Fenster aus CaF_2

Abb. 2 Stoßwellenrohr zur Untersuchung von Gasreaktionen

A. Der Hochdruckteil

Vor Einlassen des Treibgases (es wurde Wasserstoff benutzt) konnte der Hochdruckteil mit einer Drehschieberpumpe von Leybold auf etwa 1/10 Torr abgepumpt werden. So wurde sicher und wirtschaftlich eine ausreichende Reinheit des Treibgases erreicht.

Zur Verbindung mit dem Niederdruckteil dienten zwei 30 mm starke Flansche, zwischen denen auch die Membran befestigt wurde. Sämtliche Dichtungen an Flanschen und Deckeln sind mit "O"-Ringen ausgeführt. Zum Auswechseln der Membran und zum Reinigen des Niederdruckteils konnte der Hochdruckteil auf Rollen abgeschoben werden.

Es wurden Membranen aus Aluminium ("hart") verwendet, dabei erwies es sich als vorteilhaft, statt einer dicken Membran mehrere dünne zu benutzen. Zur besseren Reproduzierbarkeit des Berstdruckes der Folien war der Flansch zur Niederdruckseite hin sorgfältig abgerundet.

Wir erhielten so folgende Berstdrucke in Abhängigkeit von Zahl und Stärke der verschiedenen Membranen:

Membrandicke (mm)	Berstdruck (atm)
0,05	2,4 ± 0,2
0,10	4,9 ± 0,1
0,15	4,8 ± 0,05
0,20	6,2 ± 0,05
2x0,20	12,1 ± 0,1
2x0,20 + 1x0,15	16,0 ± 0,1
3x0,20	16,1 ± 0,2
4x0,20	21,0 ± 0,5

B. Niederdruckteil mit Pumpen und Gemischeinlaß

Mit einer Drehschieberpumpe (Leybold D 6) konnte das Reaktionsrohr auf etwa 10^{-3} Torr abgepumpt werden. Dazu wurde ein Ventil mit großem Durchlaßquerschnitt entwickelt, das vakuumdicht abschließt und Druckbeanspruchungen bis über 30 atm standhält. Die Ventilplatte ist im Rohrinnern dem Rohrradius entsprechend ausgearbeitet: Bei geschlossenem Ventil liegt sie der Rohrwand bündig an, so daß keine Störung der Stoßwelle auftreten kann. Ebenso sind sämtliche im Stoßrohr eingebauten Fenster innen zylindrisch geschliffen, damit auch sie bündig mit der Rohrwand abschließen.

Zur Messung der Geschwindigkeit der einfallenden Stoßwelle dienten drei Platin-Widerstandsmeßstreifen in je 50 cm Abstand voneinander. Die Streifen befanden sich auf Glasklötzen als Träger, die in Halterungen aus Metall befestigt waren, Mit "O"-Ringen gedichtet, waren diese in das Stoßwellenrohr eingebaut.

Hohe Widerstandsfähigkeit des Streifens wurde erreicht, indem man ihn in den Träger einbrannte. Die zur Rückseite des Glasklotzes führenden Anschlüsse des Meßstreifens wurden mit Silber ("Leitsilber" von der Firma Degussa) gemalt und

ebenfalls eingebrannt. Auf diese Silberschicht wurden die Leitungen zum Verstärker gelötet, der direkt in eine an das Rohr geschraubte Abschirmung eingebaut war.

Der Eingang des Verstärkers war so ausgelegt, daß die Signale, die durch Temperaturerhöhung des Streifens im Augenblick der Ankunft der Stoßfront entstehen, differenziert wurden und damit der Stoßfrontdurchgang sehr gut lokalisierbar wurde. Die erhaltenen Signale schalteten zwei Meßwerke eines elektronischen Zählers (Spezialanfertigung der Firma FASIM). Die Genauigkeit der Messung der Stoßwellengeschwindigkeit betrug mit dieser Anordnung etwa 0,1 Prozent.

Bei sämtlichen Versuchen über den Zerfall der von uns untersuchten Moleküle wurden die Konzentrationen der zerfallenden bzw. entstehenden Teilchen kontinuierlich durch Absorptionsmessungen im ultravioletten Spektralbereich verfolgt. Ein schmales Lichtbündel durchsetzte das Stoßwellenrohr durch Fenster aus CaF_2, die 15 mm vor der reflektierenden Endplatte in die Rohrwand eingelassen waren. Die Begrenzung des Lichtbündels und die Zeitkonstante der elektrischen Aufnahmeapparatur war so eingerichtet, daß die erreichbare Zeitauflösung bis zu 0,5 µsec betrug.

Als Lichtquelle diente soweit möglich eine Quecksilber-Hochdrucklampe (Osram HBO 500), sonst eine Xenon-Hochdrucklampe (Osram XBO 150/1). Hinter dem Stoßwellenrohr wurde das Licht mit einem Zeiss-Monochromator (MQ II) spektral zerlegt und die Intensität des durchgelassenen Lichtes mit ultravioletempfindlichen Fotovervielfachern (EMI 6256 A) registriert. Die Signale wurden mit einem Oszillographen (Tektronix 545, 53/54 K Einschub) aufgezeichnet und dann fotografiert (Polaroid-Kamera). Da der Oszillograph zur Aufzeichnung der Absorptionssignale mit genau einstellbarer Verzögerung durch den Impuls von der ersten Geschwindigkeitsmeßstelle ausgelöst wurde, konnte die Stoßwellengeschwindigkeit über eine weitere Meßstrecke bestimmt werden aus dem zeitlichen Abstand dieses Signals und des ersten Anstiegs des Absorptionssignals beim Eintreffen der einfallenden Stoßwelle am Meßfenster.

Die Zeitskala wurde vor jedem Experiment mit einem quarzstabilisierten Zeitmarkengeber (Tektronix 181), die Intensität des eingestrahlten Lichtes mit einem rotierenden Sektor vor und nach jedem Experiment geeicht.

Die verschiedenen Reaktionsgemische wurden mit Argon als inertem Trägergas in Stahlflaschen angesetzt und gründlich durchmischt. Argon und die untersuchten Gase (CS_2, SO_2, H_2S) wurden in handelsüblicher Qualität benutzt. Die Reinheit und die genaue Zusammensetzung der Gemische wurde massenspektrometrisch überprüft. Die Verunreinigungen der fertigen Gemische waren:

Bei 1 Prozent SO_2 in Ar

maximal 0,04 Promille O_2,
0,5 Promille N_2
und weniger als
0,05 Promille H_2O.

Bei 1 Prozent CS_2 in Ar maximal 0,04 Promille O_2 und 0,5 Promille N_2. Eine Beeinflussung der Reaktion durch die geringen Mengen im Gemisch enthaltenen Sauerstoffs konnte nicht festgestellt werden. Das Stoßwellenrohr wurde vor dem Einlassen der Testgase auf etwa 10^{-3} Torr evakuiert. Die Dichtigkeit betrug 10^{-3} Torr Druckanstieg pro Minute.

Durch ein Bodensteinventil wurde das zu untersuchende Gas nahe der Endplatte in das Rohr eingelassen. Ein zweites Ventil am anderen Ende erlaubte, vor jeder Messung das Gas eine Weile durch den Meßteil strömen zu lassen.

Der Ausgangsdruck im Niederdruckteil (p_1 lag je nach den Versuchsbedingungen zwischen rund 20 Torr bis 400 Torr) wurde mit einem Quecksilbermanometer auf besser als $\pm$ 0,2 Torr abgelesen. Es wurde darauf geachtet, daß die Temperatur des Stoßwellenrohres während einer Meßreihe möglichst konstant blieb.

Zwischen Einfüllen des Reaktionsgemisches und dem Ende der Messung verging nie mehr als 1 Minute. So brauchte keine Verunreinigung des Gemisches durch Undichtigkeit der Apparatur über die oben angegebene hinaus befürchtet zu werden.

Ausführung und Auswertung der Messungen

Messungen mit dem Stoßwellenrohr führt man aus mehreren Gründen vorteilhaft hinter reflektierten Stoßwellen aus:

1) Maximaler Treibdruck und minimaler Ausgangsdruck im Niederdruckteil sind vorgegeben. Dadurch ist auch die höchstens erreichbare Temperatur festgelegt, die aber in der reflektierten Welle rund doppelt so hoch ist wie in der einfallenden.

2) Die Gaspartikel bewegen sich hinter der einfallenden Stoßfront am Beobachter vorbei; die wirkliche Reaktionszeit ist wegen der Strömung gegen die Beobachtungszeit um den Faktor ρ_2/ρ_1 verkürzt. Dagegen ruht das Gas nach der Reflexion am geschlossenen Ende. Die gemessene Reaktionszeit ist gleich der Aufenthaltszeit eines bestimmten Volumens des untersuchten Gases unter Reaktionsbedingungen. Bedingung für Messungen in der reflektierten Welle ist, daß hinter der einfallenden Stoßfront die Temperatur so niedrig ist, daß noch keine Reaktion stattfindet.

3) Das ruhende Gas hinter der reflektierten Stoßfront zeigt wenig Störungen durch Turbulenz und Grenzschichten.

Es ist nicht sinnvoll, in Stoßwellen wesentlich längere Reaktionszeiten als 1 msec zu messen, da dann Abkühlung von der Wand nicht mehr vernachlässigt werden kann. Endgültig beendet ist die Messung, wenn Kontaktfläche oder reflektierter Verdünnungsfächer an der Meßstelle eintreffen.

Zur Auswertung der Messungen wurden die Stoßwellenparameter, darunter als wichtigste die Temperatur T_5 hinter der reflektierten Welle und die Dichte ρ_5 aus der gemessenen Geschwindigkeit der einfallenden Stoßwelle berechnet. Wegen der begrenzten Meßgenauigkeit rechnete man damit, daß diese

Daten mit einer Unsicherheit von 0,3 bis maximal 1,0 Prozent angegeben wurden. So war zum Beispiel T_5 unbestimmt
bei 3000 °K auf 20 °K und
bei 5000 °K auf 40 °K.

Bei der Angabe der Ungenauigkeit der Zustände hinter Stoßwellen muß bedacht werden, daß noch verschiedene Abweichungen von den idealen Bedingungen auftreten können [10].

1) Für die Dicke δ der laminaren Grenzschicht konnte man nach bekannten Formeln [10] unter unseren Meßbedingungen einen Wert

$\delta \approx 0{,}25$ mm angeben, der nahezu unabhängig ist von der Stoßstärke. Das entspricht rund einem halben Prozent des Rohrradius, und deshalb ist ein Einfluß auf die Messung zu vernachlässigen.

2) Ebenfalls brauchte man Energieverluste durch Strahlung des erhitzten Trägergases Argon nicht zu berücksichtigen. Der Energieverlust durch Strahlung der untersuchten Gase fällt wegen der geringen Konzentration von unter ein Prozent nicht ins Gewicht. Auch trat unterhalb von 7000 °K keine merkliche Ionisation der Inertgase auf [2].

3) Eine merkbare Abkühlung der untersuchten Gase wird bewirkt durch den Zerfall hinter der reflektierten Stoßfront. Bei einer Konzentration von 0,2 Prozent der reaktionsfähigen Teilchen im Trägergas war bei Messungen mit einem Abstand des Beobachtungsfensters von der reflektierenden Endplatte von 15 mm die Temperaturerniedrigung für
3000 °K kleiner als 10 °K
und für 4000 °K kleiner als 30 °K.
Bei der Auswertung der Zerfallskurven wirkte sich diese Temperaturänderung nicht merkbar auf das ermittelte k aus.

4) Durch die Abkühlung der Gase hinter der Stoßfront tritt dort eine Dichtezunahme auf. Die Gaspartikel bleiben nicht in Ruhe. Wir schätzten ab, daß durch die entstehende

Strömung ein Zeitfehler von maximal zwei Prozent zu erwarten war, der jedoch innerhalb der Meßgenauigkeit liegt.

Waren die Stoßwellendaten so bestimmt worden, ließen sich die aufgenommenen Absorptionsoszillogramme auswerten.

Für die Messung der Absorptionskoeffizienten standen die Werte der Absorption bei zwei verschiedenen Temperaturen hinter der einfallenden Stoßwelle und direkt nach Durchgang der reflektierten Stoßfront zur Verfügung. War man sicher, daß die aufgenommene Absorption allein dem untersuchten Molekül zuzuschreiben war, und war die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes bestätigt, so konnten die Absorptionsoszillogramme auf die Zerfallsgeschwindigkeit der untersuchten Moleküle hin ausgewertet werden. Es folgt für die Auswertung:

$$J_t = J_0 \cdot 10^{-\varepsilon \rho x}$$

ε – dekadischer Absorptionskoeffizent
ρ – Dichte der absorbierenden Moleküle
x – Weglänge (= Rohrdurchmesser)

Es wurde stets versucht, die Messungen nach einem Zerfallsgesetz erster Ordnung auszuwerten, Bei einer Auftragung

$$\log (\varepsilon \rho x) \text{ gegen die Reaktionszeit } t$$

waren Abweichungen vom Gesetz erster Ordnung leicht zu erkennen.

III. THERMISCHER ZERFALL VON SO_2

Experimentelle Ergebnisse über SO_2

Der Zerfall von SO_2 wurde bis zu recht hohen Temperaturen (7000 °K) untersucht. Die starke dabei auftretende Emission, die wenigstens zum Teil der thermischen Emission von SO_2 zugeschrieben werden kann [11], wurde durch geeignete Abbildung und Begrenzung des Strahlenganges so unterdrückt, daß sie die Absorptionsmessungen nicht verfälscht.

Zur Untersuchung des SO_2-Zerfalls mittels der UV-Absorption eignete sich der gesamte Bereich 2100 Å $< \lambda <$ 3300 Å. Im allgemeinen haben wir bei Wellenlängen um 3100, 2900 und 2200 Å gemessen. In diesen Spektralgebieten trat keine Störung der Messung der SO_2-Absorption durch Absorption von SO auf. Wir prüften dieses experimentell, indem wir die Wellenlänge in den für die Zerfallsmessung verwandten Spektralgebieten in Schritten von rund 10 Å bei sonst gleichbleibenden Versuchsbedingungen variierten. Dabei fanden wir keine sichtbare Änderung des Absorptionsverlaufs.

Durch eine Abschätzung des SO-Absorptionskoeffizienten anhand der von Gaydon et al.[3] in ihrer Arbeit über den SO_2-Zerfall angegebenen Werte wurde dieses Ergebnis bestätigt. Aus dem dort angegebenen Wert

$$\varepsilon \cdot [SO] \cdot \ell \approx 0{,}03 \quad \text{bei } 2622 \text{ Å}$$

und einem Vergleich dieses Wertes über eine von Gaydon et al. angegebene relative Intensitätsskala mit dem der Bande bei der Wellenlänge von 3064 Å ließ sich abschätzen, daß der Absorptionskoeffizient des SO in dem betrachteten Absorptionsgebiet um 3100 Å sicher um mindestens eine Größenordnung kleiner ist, als der von SO_2.

Dagegen war der Absorptionskoeffizient von SO_2 an der Stelle der SO-Banden bei 2480 Å vergleichsweise kleiner, so daß an dieser Stelle die Absorption durch in der Reaktion entstehendes SO zusätzlich zur SO_2-Absorption verfolgt werden konnte.

Absorption von heißem O_2 störte die Messungen ebenfalls nicht, da im gesamten Bereich der Absorptionskoeffizient von SO_2 mindestens 10 mal größer ist als der von O_2 bei den entsprechenden Temperaturen [12]. Das Fehlen merklicher Absorption an Stellen der S_2-Banden $\lambda > 4000$ Å zeigte, daß auch Störungen der Absorptionsmessungen durch möglicherweise entstehendes S_2 nicht zu erwarten waren.

a) Absorption von SO_2.

Das Spektrum von SO_2 weist oberhalb von 1800 Å bei Zimmertemperatur[13] mehrere Absorptionsgebiete auf, ein Gebiet starker Absorption zwischen 1800 und 2300 Å, das Gebiet um 2900 Å sowie die schwache Absorption im Gebiet um 3900 Å. Während die Absorptionsbanden um 3900 Å [14] und um 2900 Å [15] je einem System zugeordnet werden können ($^1A_1 \longrightarrow {}^3B_1$ bei 3900 Å bzw. $^1A_1 \longrightarrow {}^1B_1$ bei 2900 Å), sind im Gebiet um 2000 Å offenbar mehrere Systeme beteiligt [15]. Von [13] wurde gezeigt, daß zu dem zu mehreren Systemen gehörenden Bandenspektren in diesem Gebiet noch ein Kontinuum überlagert ist, das dem Dissoziationsprozess $SO_2\ (^1A_1) + h\nu \longrightarrow SO\ (^1\Sigma^-) + O\ (^3P)$ entspricht.

In unseren Experimenten bei Temperaturen > 3000 °K fanden wir in Einklang mit [3] ein Verschwinden der Bandenstruktur im Gebiet um 2900 Å. Doch änderte sich der Absorptionskoeffizient gegenüber dem mittleren Wert bei Zimmertemperatur nicht merklich.

Der Absorptionskoeffizient k (λ) im Gebiet $\lambda < 2500$ Å steigt mit zunehmender Temperatur stark an. Wir fanden bei 2500 Å einen Anstieg bis etwa $k = 60\ cm^{-1}$ bei 5000 °K gegenüber dem Wert von etwa $k = 1\ cm^{-1}$ bei Zimmertemperatur (Abb.3). k steigt damit fast in die Größenordnung des Wertes bei Zimmertemperatur im Absorptionsmaximum um 1900 Å. Der Anstieg läßt sich deuten als Ausdehnung des oben erwähnten Dissoziationskontinuums nach längeren Wellenlängen hin durch zunehmende Besetzung höherer Schwingungszustände des Grundzustandes.

Ein analoges Verhalten liegt beispielsweise im Absorptionsspektrum des N_2O vor. Dort breitet sich das Dissoziationskontinuum um 1850 Å bei höheren Temperaturen so stark nach längeren Wellenlängen hin aus, daß für $\lambda > 2300$ Å bei 2000 °K ein Anstieg um mehrere Zehnerpotenzen gegenüber dem Wert bei Zimmertemperatur auftritt [16].

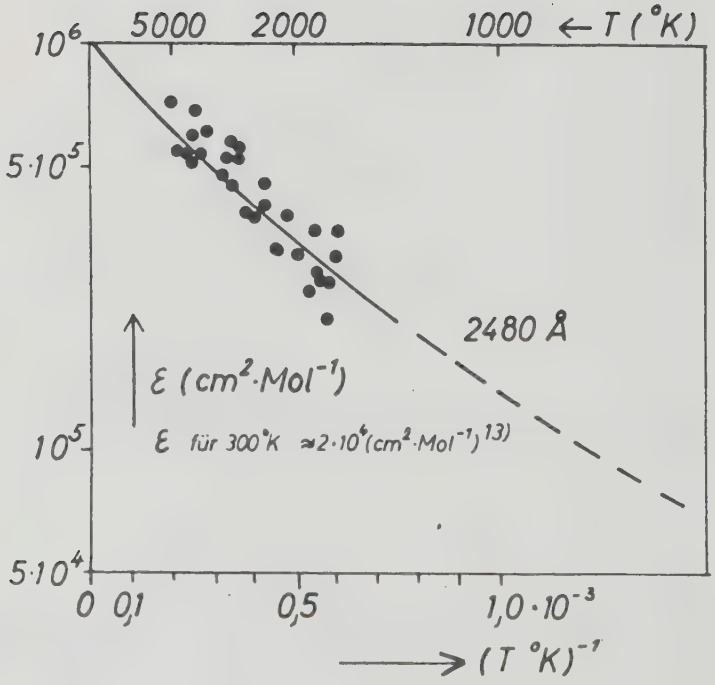


Abb. 3 Dekadischer SO_2 - Absorptionskoeffizient bei λ = 2480 Å , spektrale Spaltbreite 150 Å

b) Zerfallsgeschwindigkeit von SO_2

Nach Prüfung der Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes ließ sich aus den Absorptionsoszillogrammen (Abb.9 auf S. 57 zeigt ein Oszillogramm) der Verlauf der SO_2-Konzentration mit der Reaktionszeit verfolgen.

Der Zerfall von SO_2 zeigte bei verschiedenen SO_2-Konzentrationen ein unterschiedliches Bild. Während bei Temperaturen oberhalb etwa 4500 °K stets ein Zeitgesetz 1. Ordnung befolgt wurde, traten zwischen 3000 °K und 4000 °K Abweichungen auf. Der Zerfall verlief in diesem Gebiet nur bei niedrigen SO_2-Konzentrationen (etwa 0,1 Prozent SO_2 in Ar) nach 1. Ordnung. Bei höheren Konzentrationen bis 1 Prozent SO_2 in Ar erfolgte ein Übergang zu einem Zeitgesetz 2. Ordnung. Wir werteten im letzteren Falle den Zerfall während des ersten Viertels der Reaktion zunächst nach erster Ordnung aus und stellte diese "Konstante" den übrigen Zerfallskonstanten erster Ordnung k gegenüber. Bei einer Variation der Gesamtkonzentration (etwa der Ar-Konzentration) von $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ bis $7 \cdot 10^{-5}$ Mol/cm^3 zeigte sich, daß in allen Fällen k der Gesamtkonzentration proportional war. Die Abhängigkeit der Konstanten von der SO_2-Konzentration in Argon ist in Abbildung 4 in der Auftragung $^{10}\log \frac{k}{[Ar]}$ gegen 1/T dargestellt.

Entsprechend der Gleichgewichtszusammensetzung der Reaktionsgemische in Abhängigkeit von der Temperatur und SO_2-Konzentration war der Umsatz für $T < 4000$ °K nicht vollständig, sondern SO_2 zerfiel nur bis zu einem Gleichgewichtswert. Da die SO- und O- Konzentration beide mit dem Wert Null beginnen ließ sich zeigen, daß auch in diesen Fällen die Auswertung des SO_2-Zerfalls während der ersten Zerfallsphase durch die Rückreaktion noch nicht gestört wurde.

Im unteren Temperaturgebiet war k/[Ar] der SO_2-Konzentration etwa proportional. (s. Abb. 4). während sich nach höheren Temperaturen und geringeren Konzentrationen hin eine Annäherung an eine Grenzgerade ergab. Hier folgte der SO_2-Zerfall dem Zeitgesetz

$$\frac{d\,[SO_2]}{dt} = - k_1 \cdot [Ar] \cdot [SO_2] \ .$$

Die Grenzgerade läßt sich darstellen durch

$$k_1 = 10^{14,4} \exp\left(-\frac{110 \text{ kcal/Mol}}{RT}\right) \quad \frac{cm^3}{Mol \cdot sec}$$

Die Unsicherheit in der Angabe der Aktivierungsenergie durch Streuung der Meßpunkte beträgt etwa $\pm$ 3 kcal/Mol. Das zur Bestimmung herangezogene Gebiet erstreckte sich von etwa 4500 ^{o}K bis 7500 ^{o}K.

Im Niedertemperaturgebiet folgte der Zerfall, wenigstens bei den höchsten angewandten SO_2 Konzentrationen um 1 Prozent SO_2 in Argon, etwa dem Zeitgesetz

$$\frac{d\ SO_2}{dt} = - k_b \cdot [SO_2]^2 \ .$$

Für k_b erhält man

$$k_b = 10^{15,0} \exp\left(-\frac{70 \text{ kcal/Mol}}{RT}\right) \quad \frac{cm^3}{Mol \cdot sec}$$

(siehe Abb. 5).

Die "Aktivierungsenergie"ist etwa auf $\pm$ 7 kcal/Mol unsicher infolge geringer Konzentrationsschwankungen der verwandten Gemische. Die zusätzlich zum SO_2-Zerfall bei 2500 Å in einigen Fällen untersuchte Absorption durch entstehendes SO ergab das zu erwartende Verhalten: Es war

$$-\frac{d\,[SO_2]}{dt} = \frac{d\,[SO]}{dt} \ .$$

Eine Beeinflussung des Zustandes hinter der reflektierten Stoßwelle durch Einsetzen der Ionisation bei Temperaturen oberhalb etwa 7000 ^{o}K war infolge der kurzen Meßzeiten von einigen Mikrosekunden noch nicht zu bemerken [2]. Abb. 4 zeigt, daß Temperaturänderung durch Ionisation und damit verändertes Zerfallsverhalten noch nicht wirksam wurde.

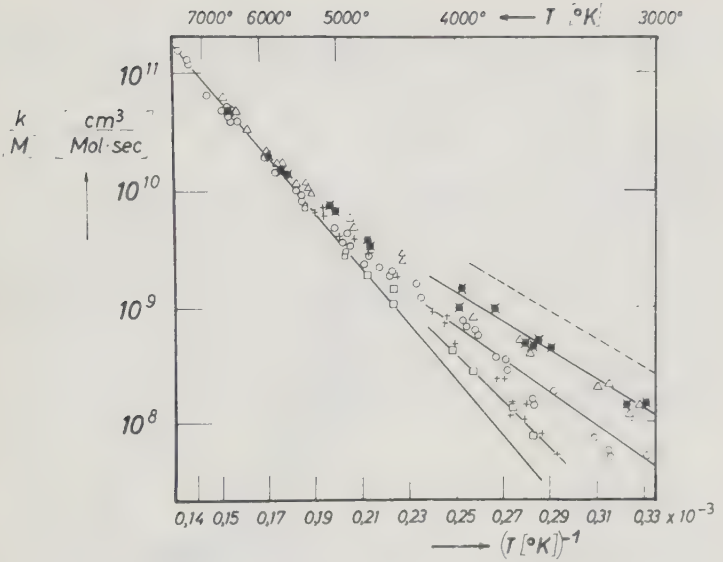


Abb. 4 Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung des SO_2 - Zerfalls (Temperaturbereich 4500 °K T 7500 °K)

▣ = 1 Prozent SO_2 in Argon
△ = 0,75 Prozent SO_2 in Ar
○ = 0,36 Prozent SO_2 in Ar
\+ = 0,10 Prozent SO_2 in Ar
□ = 0,05 Prozent SO_2 in Ar
(diese Arbeit)

\- - - - - - = 4 bis 32 Prozent SO_2 in Argon
(Gaydon et al.)

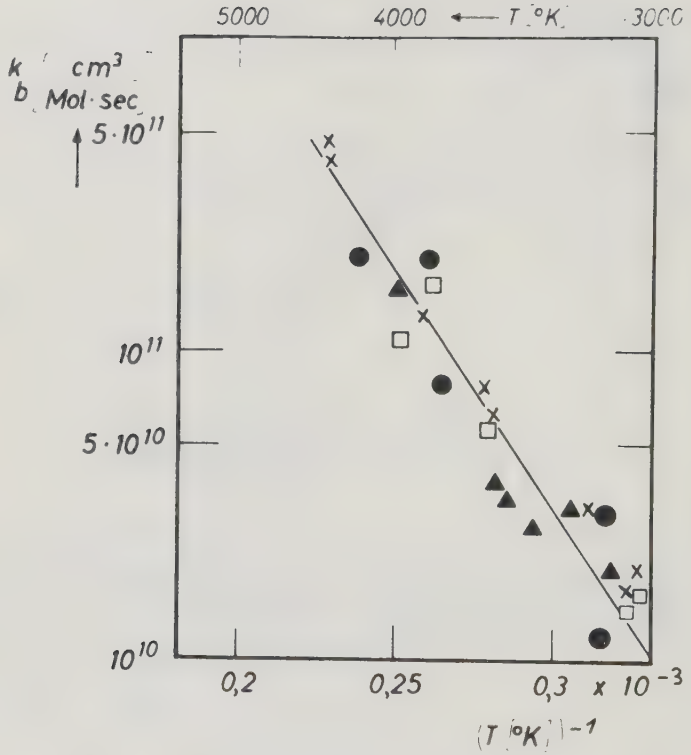


Abb. 5 Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung des SO_2 - Zerfalls (Temperaturbereich 3000°K T 4500°K)

$$\frac{d[SO_2]}{dt} = - k_b [SO_2]^2$$

● = 0,36 Prozent SO_2 in Argon
X = 0,75 Prozent SO_2 in Ar
□ = 1 Prozent SO_2 in Ar
(diese Arbeit)
▲ = 4 Prozent SO_2 in Argon
(Gaydon et al.)

Diskussion des SO_2-Zerfallsmechanismus

a) Zerfall bei Temperaturen $t > 4500\ ^oK$

Der Einleitungsschritt des SO_2-Zerfalls ist die unter unseren Versuchsbedingungen im Niederdruckbereich ablaufende unimolekulare Reaktion

(1) $SO_2 + M \longrightarrow SO + O + M, \quad \Delta H_o^o = + 131$ kcal/Mol

Liegen die Reaktionsprodukte nach der Dissoziation in den Grundzuständen SO ($^3\Sigma^-$) und O (^3P) vor, so erfolgt diese aus dem Grundzustand des SO_2 ($^1A_1$) nach den Korrelationsregeln [17] ohne Änderung des Elektronenzustandes und ohne Wechsel oder Multiplizität.

Nachdem die Werte der Dissoziationsenergiem von S_2 und SO innerhalb $\pm$ 1 kcal/Mol als sicher gelten können [18], erhält man mit

$\Delta H_o^o\ (S_2) = 101$ kcal/Mol und

$\Delta H_o^o\ (SO) = 123{,}5$ kcal/Mol den oben angegebenen Wert für die Reaktionsenthalpie der Reaktion (1).

Das von uns im Temperaturgebiet $4500\ ^oK < T < 7500\ ^oK$ gefundene Zerfallsgesetz

$$\frac{d\,[SO_2]}{dt} = - k_1 \cdot [Ar] \cdot [SO_2]$$

mit

$$k_1 = 10^{14{,}4} \exp\left(- \frac{110 \text{ kcal/Mol}}{RT}\right) \frac{cm^3}{Mol \cdot sec}$$

ergibt daher, daß in diesem Bereich die unimolekulare Reaktion für den Zerfall mit Sicherheit geschwindigkeitsbestimmend war.

b) Zerfall bei Temperaturen $T < 4000\ ^oK$

Für Temperaturen zwischen 3000 ^oK und 4000 ^oK hängt die Geschwindigkeitskonstante k von der SO_2-Konzentration im Trägergas ab, und das hier wirksame Zerfallsgesetz lautet

$$\frac{d\,[SO_2]}{dt} = - k_b \cdot [SO_2]^2 \ .$$ (siehe Seite -20-).

Deshalb ist unter diesen Versuchsbedingungen eine Reaktion der SO_2-Moleküle untereinander für den Zerfall wesentlich.
Die Reaktion

(2) $SO_2(^1A_1) + SO_2(^1A_1) \longrightarrow SO_3(^1A_1') + SO(^3\Sigma^-), \Delta H_o^o = +48$ kcal/Mol

ist spinverboten. Deshalb schlugen Gaydon, Kimbell und Palmer [3] eine Reaktion vor über die Folge

(3) $SO_2(^1A_1) + M \longrightarrow SO_2^*(^3B_1)^{+)} + M, \Delta H_o^o = +73{,}6$ kcal/Mol

(3') $SO_2^*(^3B_1) + M \longrightarrow SO_2(^1A_1) + M, \Delta H_o^o = -73{,}6$ kcal/Mol

(4) $SO_2^*(^3B_1) + SO_2 \longrightarrow SO_3(^1A_1') + SO(^3\Sigma^-)$,
$\Delta H_o^o = -25{,}6$ kcal/Mol

Das in Reaktion (4) entstehende SO_3 könnte unimolekular weiterreagieren über

(5) $SO_3(^1A_1') + M \longrightarrow SO_2(^1A_1) + O(^3P) + M$
$\Delta H_o^o = +82$ kcal/Mol

oder

(6) $SO_3(^1A_1') + M \longrightarrow SO(^3\Sigma^-) + O_2(^3\pi) + M$
$\Delta H_o^o = +93{,}5$ kcal/Mol

In [3] wird (6) gegenüber (5) der Spinerhaltungsregel bevorzugt. Da jedoch nicht sicher ist, daß Reaktion (5) unter unserer Bedingung schon im Hochdruckbereich abläuft und das Übergangsverbot im Niederdruckbereich nicht zum Tragen kommt, erscheint der Schluß nicht zwingend. In jedem Falle sollte jedoch $\frac{d[SO_3]}{dt} \approx 0$ erfüllt sein.

+) Über den Zustand $SO_2^*(^3B_1)$ siehe A.J.Merer [13].

Die Autoren interpretieren ihre bei SO_2-Konzentrationen von 4 - 32 Prozent SO_2 in Ar gemessenen Zerfallskonstanten nach diesem Schema. Sie vermuteten als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt die Reaktion (3) bei sehr schnellem Folgeschritt (4). Die von uns gefundene Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung k von der SO_2-Konzentration weist darauf hin, daß mindestens bei Konzentrationen um 1 Prozent SO_2 in Argon die Reaktion von SO_2-Molekülen untereinander geschwindigkeitsbestimmend ist. Der von uns bestimmte Vorfaktor von k_b erscheint für die spinverbotene Reaktion (2) erheblich zu hoch. Daher sollte die Reaktion tatsächlich über (3), (3') und (4) ablaufen, bei geschwindigkeitsbestimmender Reaktion (4). Die Messungen von Gaydon, Kimbell und Palmer bei Gemischen mit 4 Prozent und 8 Prozent SO_2 in Ar passen gut in dieses Schema (siehe Abb. 5). Auch zeigten die Stoßwellenuntersuchungen von Levitt und Sheen[11] über die Emission von SO_2 zwischen 3000 °K und 5000 °K, die dem Übergang

$$SO_2^*(^3B_1) \longrightarrow SO_2(^1A_1) + h\nu$$

entspricht, daß das Gleichgewicht zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand in Zeiten von weniger als 1 µsec eingestellt ist. Eine Berechnung der Zerfallsgeschwindigkeit von SO_2 über (3), (3') und (4) ergibt mit der Annahme quasistationärer SO_2^*- und SO_3 - Konzentrationen das Zerfallsgesetz

$$\frac{d\,[SO_2]}{dt} = -\ (1 \text{ bis } 2)\ \frac{k_3 k_4\,[SO_2]^2 \cdot [M]}{k_{3'}[M] + k_4\,[SO_2]}$$

(Der Faktor 1 oder 2 wird erhalten, je nach dem ob SO_3 über Reaktion (5) oder (6) zerfällt).

Für den Fall, daß $k_{3'}[M] \gg k_4\,[SO_2]$ ist, ergibt sich

$$\frac{d[SO_2]}{dt} = -\ (1 \to 2)\,\frac{k_3}{k_{3'}}\,k_4\,[SO_2]^2$$

also ein Zeitgesetz 2. Ordnung in SO_2. Der Übergang zu dem Zeitgesetz erster Ordnung

$$\frac{d\,[SO_2]}{dt} = -\ (1 \text{ bis } 2)\ k_3\,[SO_2] \cdot [M]\ ,$$

das dem Bild einer unimolekularen Reaktion im Niederdruckbereich entspricht, erfolgt bei

$$k_{3'} \cdot [M] \approx k_4 \cdot [SO_2] \text{, also bei } \frac{[SO_2]}{[M]} = \frac{k_{3'}}{k_4} .$$

Die Beobachtungen von Levitt und Sheen über die Geschwindigkeit der Einstellung des $SO_2^* - SO_2$ - Gleichgewichts gestatten eine Abschätzung der unteren Grenze für die Geschwindigkeitskonstante $k_{3'}$.

Nimmt man für k_4 einen Wert an von $k_4 < 5 \cdot 10^{13} \left[\frac{cm^3}{Mol \cdot sec} \right]$ so ergibt sich, daß erst bei erheblich höheren SO_2-Konzentrationen als selbst bei den von Gaydon et al.[3] angewandten hohen Konzentrationen der Zerfall wieder nach erster Ordnung in SO_2 ablaufen sollte, dadurch daß Reaktion (4) schneller wird als Reaktion (3). Diese Unstimmigkeit zwischen den Ergebnissen von Levitt und Sheen und seiner Interpretation des Reaktionsschemas versucht Palmer [19] dadurch zu erklären, daß er einen Zerfall nach dem Schema (3), (3') und (4) nicht über den von Levitt und Sheen untersuchten Zustand $SO_2^*(^3B_1)$ vermutet. Stattdessen nimmt er eine isomere Form von SO_2 an, das SOO, die sich erheblich langsamer mit dem Grundzustand ins Gleichgewicht setzt. Der Übergang von einem SO_2-Zerfall nach zweiter Ordnung bei Konzentrationen um 1 Prozent zu einem Zerfall nach erster Ordnung sollte dann etwa bei 10 Prozent SO_2 in Argon erfolgen.

Hinweise auf die Existenz einer solchen isomeren Form von SO_2 ergeben sich aus unseren Messungen bei niedrigen SO_2-Konzentrationen jedoch nicht. Stattdessen erscheint die Auswertung der Messungen von Gaydon et al. bei hohen SO_2-Konzentrationen von 16 und 32 Prozent SO_2 in Argon nicht mehr sicher genug zu sein.

Der von uns gemessene Wert

$$k_b = 10^{15,0} \exp\left(- \frac{70 \text{ kcal/Mol}}{RT}\right) \left[\frac{cm^3}{Mol \cdot sec} \right]$$

wäre unter Annahme des SO_2-Zerfalls über die Folge (3), (3') und (4) gleich dem oben angeführten Ausdruck (1 bis 2) .

$\frac{k_3}{k_{3'}} k_4$. Da Reaktion (4) exotherm ist, sollte die experimentelle

Aktivierungsenergie von k_b mindestens etwa 74 kcal/Mol betragen, abhängig davon, ob Reaktion (4) eine nennenswerte Aktivierungsenergie besitzt oder nicht. Zu diesem Bild würde die von uns bestimmte Aktivierungsenergie von 70 ±7kcal/Mol gut passen.

Analog zu den Folgeschritten des N_2O-Zerfalls [16] sollte eine Weiterreaktion der in Schritt (1) entstehenden O-Atome möglich sein über

(7) $O + SO_2 \longrightarrow O_2 + SO$, $\Delta H_o^o = + 11{,}5$ kcal/Mol.

Eine experimentelle Aussage anhand des Folgeproduktes SO ist hier nicht möglich, da in jedem Fall gilt

$$- \frac{d[SO_2]}{dt} = + \frac{d[SO]}{dt} ,$$

so lange SO nicht weiterreagiert.

Da in dem gesamten für die unimolekulare Reaktion (1) interessierenden Bereich $T > 4500\ ^oK$ jedoch keine Abweichungen von dem Zerfall nach erster Ordnung auftraten, gibt es für den Einfluß der Reaktion (7) auf den Zerfall von SO_2 in diesem Temperaturgebiet nur zwei Möglichkeiten: Entweder spielt sie keine Rolle, oder wir erhalten bei sehr großer Geschwindigkeit von Reaktion (7) ein Zerfallsgesetz erster Ordnung mit der doppelten Geschwindigkeitskonstanten der untersuchten Reaktion (1). Da jedoch mit sehr geringen Konzentrationen der reagierenden Moleküle im inerten Argon gemessen wurde, ist die Annahme berechtigt, daß der zweite Fall nicht möglich war, also Reaktion (7) keine Rolle spielte.

Damit ergibt sich aus den Messungen für Temperaturen zwischen $4500\ ^oK < T < 7500\ ^oK$ für den unimolekularen SO_2-Zerfall im Niederdruckbereich eine Geschwindigkeitskonstante von

$$k_1 = 10^{14{,}4} \exp\left(- \frac{110 \text{ kcal/Mol}}{RT}\right) \left[\frac{cm^3}{Mol \cdot sec}\right]$$

Unsere Messungen haben damit gezeigt, daß der thermische Zerfall von SO_2 erst bei recht kleinen SO_2-Konzentrationen und für hinreichend hohe Temperaturen durch die unimolekulare Reaktion $SO_2 \longrightarrow SO + O$ bestimmt wird.

Die Geschwindigkeitskonstante für diesen Reaktionsschritt ergab sich als der der Inertgaskonzentration proportional zu

$$k_1 [M] = [M] \cdot 10^{14,4} \exp(- \frac{E}{RT}) \left[\frac{cm^3}{Mol \cdot sec}\right]$$

Die scheinbare Aktivierungsenergie beträgt 110 kcal/Mol, die Inertgaskonzentration [M] wurde zwischen 1 und $8 \cdot 10^{-5}$ $\frac{Mol}{cm^3}$ variiert.

Unimolekularer Zerfall von SO_2

Die hier gemessene scheinbare Aktivierungsenergie von 110 kcal/Mol ist mit der Bindungsdissoziationsenergie von 131 kcal/Mol zu vergleichen. SO_2 dissoziiert ohne Änderung des Elektronen-Zustandes aus dem elektronischen Grundzustand.

Für eine theoretische Abschätzung der Geschwindigkeitskonstanten des unimolekularen Zerfalls von SO_2 ist wesentlich zu wissen, ob sich alle Schwingungsfreiheitsgrade des Moleküls im betreffenden Temperaturbereich oberhalb der charakteristischen Temperatur befinden. Die Energieniveaus von SO_2 für die Schwingung entnimmt man der folgenden Thermformel:

$$G(v_1, v_2 \ldots) = \sum_i \omega_i (v_i + \tfrac{1}{2}) + \sum_i \sum_{j \geq i} x_{ij} (v_i + \tfrac{1}{2})(v_j + \tfrac{1}{2}) + \ldots$$

mit den Schwingungsfrequenzen ω_i und den Anharmonizitätskonstanten x_{ij} [23] (alle in cm^{-1} angegeben) :

$\omega_1 = 1167,60$	$x_{11} = -3,99$	$x_{12} = -2,05$
$\omega_2 = 526,27$	$x_{22} = -3,00$	$x_{13} = -13,71$
$\omega_3 = 1380,91$	$x_{33} = -5,17$	$x_{23} = 0,390$

Dem entsprechen die einzelnen Energiequanten ε_i der Schwingungen von:

$\varepsilon_1 = 3,33$ kcal/Mol
$\varepsilon_2 = 1,50$ kcal/Mol
$\varepsilon_3 = 3,95$ kcal/Mol

Als charakteristische Temperaturen Θ_i der einzelnen Schwingungen erhält man daraus:

$\Theta_1 = 1675\ ^oK$, $\Theta_2 = 755\ ^oK$ und $\Theta_3 = 1990\ ^oK$.

Somit lassen sich die Oszillatoren des Moleküls im gesamtem bereich unserer Versuchsbedingungen klassisch behandeln. Es sollte deshalb eine Interpretation der erhaltenen experimentellen Daten nach der klassischen Form der Kasselschen bzw. der Slaterschen Theorie unimolekularer Reaktionen Anhaltspunkte geben über den zu erwartenden Unterschied zwischen der Aktivierungsenergie und dem Wert von E_o. Da eine gute Kopplung der einzelnen Schwingungsfreiheitsgrade in dem stark anharmonischen Gebiet im Bereich der Dissoziationsgrenze zu erwarten ist, sollten alle Schwingungsfreiheitsgrade voll zum Zerfall beitragen.

Die experimentelle Aktivierungsenergie E_a und die Bildungsdissoziationsenergie E_o sollten nach der klassischen Form der Kasselschen Theorie verknüpft sein durch die Formel

$$E_a = E_o - (s - 3/2)\ RT.$$

E_o ist 131 kcal/Mol. Die Aktivierungsenergie bestimmen wir im Temperaturgebiet zwischen etwa 4500 °K und 7500 °K zu ungefähr 110 kcal/Mol. Mit einer mittleren Temperatur von 6000 °K ergibt sich damit für s, die effektive Zahl der zum Zerfall beitragenden Oszillatoren, ein Wert von $3{,}1 \pm 0{,}3$. Ein Vergleich des experimentell bestimmten Ausdrucks für die Geschwindigkeitskonstante k_1 mit dem Ausdruck der Kasselschen Theorie ergibt für die Stoßausbeute einen Wert von etwa 1/40. (Die Stoßzahl bei 6000 °K für $\sigma_{Ar\text{-}SO_2} = 3{,}86$ Å ist $Z = 10^{14{,}96} \frac{cm^3}{Mol \cdot sec}$).
Der Zahl von $3{,}1 \pm 0{,}3$ Kasselscher Oszillatoren steht die Zahl von 3 Schwingungsfreiheitsgraden des gewinkelten SO_2-Moleküls gegenüber.

IV. THERMISCHER ZERFALL VON CS_2

Experimentelle Ergebnisse über CS_2

Für Untersuchungen des thermischen Zerfalls dreiatomiger Moleküle mit der Stoßwellenmethode erschien das CS_2 von allen bisher untersuchten Molekülen das bestgeeignete zu sein. Das Absorptionspektrum von CS_2 besteht im ultravioletten Spektralbereich aus einem starken Bandensystem um 2000 Å und einem schwächeren um 3200 Å. Messungen von A.G. Gaydon et al. [6] hatten gezeigt, daß beide Absorptionsgebiete sich bei hohen Temperaturen nach längeren Wellenlängen hin ausdehnen. Das kurzwelligere erheblich stärkere System dehnt sich bei einer Temperatur von 2000 °K bis über 2800 Å aus, das langwellige fast bis zu 4000 Å. Unter unseren Versuchsbedingungen ($T_5 > 1800$ °K) ist der Absorptionskoeffizient bei 2200 Å, einer noch gut zugänglichen Wellenlänge, so groß ($\varepsilon_{2200\,Å} \approx 10^6 cm^2/Mol$ bei 2000 °K), daß wir erwarten konnten, mit unserer Meßtechnik bis zu sehr kleinen Konzentrationen reagierender Substanz im inerten Trägergas die Zerfallsreaktion beobachten zu können. Dadurch sollten dann außerordentlich "saubere" Stoßwellenbedingungen erreicht werden.

Weiterhin war es vorteilhaft, daß auch die Reaktionsprodukte CS und S_2 Absorptionsbanden im zugänglichen ultravioletten Spektralbereich haben und so zusätzliche Informationen für die Zerfallskinetik aus der Bestimmung des Konzentrationsverlaufs dieser Moleküle während der Reaktion erhalten werden konnten.

Besonders interessant waren Ergebnisse über den homogenen thermischen Zerfall von CS_2 im Vergleich zu dem schon früher von uns gemessenen unimolekularen CO_2-Zerfall [7].

Für die hier beschriebenen Messungen wurde die Versuchsapparatur im wesentlichen unverändert verwandt. Durch Anbringung einer weiteren Geschwindigkeitsmeßstelle wurde die Genauigkeit der Geschwindigkeitsmessung erhöht.

Das CS_2 wurde in handelsüblicher Qualität (CS_2 p.a. von der Firma Merck, Reinheit mindestens 99,5 Prozent CS_2) benutzt.

Zur Bereitung der Reaktionsgemische wurde ein Vorratsgefäß, in dem sich etwa 50 cm^3 flüssiges CS_2 befanden, mit einem sorgfältig gereinigten Stahlbehälter verbunden. Beide Gefäße wurden kurz evakuiert, dann wurde mit einer Aceton-Trockeneismischung das CS_2 eingefroren und anschließend beide Gefäße lange evakuiert. Danach erwärmten wir das CS_2, spülten den Stahlbehälter mehrmals mit CS_2-Dampf und füllten ihn schließlich bis zum gewünschten Druck ($p < 1$ atm) mit gasförmigem CS_2. Schließlich wurde das CS_2 mit Ar ("Schweißargon") bis zur benötigten Zusammensetzung von 0,5 bis 0,01 Prozent CS_2 in Ar verdünnt. Nach genügender Durchmischung wurde dieses Reaktionsgemisch für die Versuche benutzt. Ein Bruchteil dieses Gemisches wurde nach genauer massenspektrometrischer Analyse der Zusammensetzung zur Bereitung der Reaktionsgemische mit weniger als 0,1 Promille CS_2 verwandt. Es wurde darauf geachtet, daß Verunreinigungen (besonders durch O_2) vermieden wurden.

Der CS_2-Zerfall wurde in dem Temperaturbereich 1825 $^oK < T < 3700$ ^oK untersucht. Dabei variierten wir den Gesamtdruck bzw. die Inertgaskonzentration um einen Faktor 10 (zwischen 1 bis $11{,}5.10^{-5}$ Mol/cm^3). Wir arbeiteten mit Raktionsgemischen, die zwischen 0,6 und 0,001 Prozent CS_2 in Argon enthielten.

Die Zerfallsreaktion beobachteten wir im wesentlichen in drei Wellenlängenbereichen. CS_2-Absorption allein wurde bei 2200 Å registriert. Ein Oszillogramm des Absorptionsverlaufes zeigte Abbildung 10 auf Seite 57.
Bei etwa 2500 Å absorbierten CS_2 und CS gemeinsam mit etwa gleichen Absorptionskoeffizienten, und bei einer Wellenlänge um 3140 Å konnte die Absorption des entstehenden CS fast ohne Störung durch CS_2-Absorption verfolgt werden, da hier der CS-Absorptionskoeffizient deutlich größer war als der von CS_2.

Die Absorption durch heißes CS_2 war bei 2200 Å so stark, daß man unter unseren Versuchsbedingungen bei Konzentrationen bis herab zu 0,001 Prozent messen konnte. Entsprechend waren

bei dieser Wellenlänge oberhalb von 0,5 Promille sinnvolle Messungen nicht möglich. Für höhere Konzentrationen (0,5 Promille bis 0,6 Prozent) konnte der Zerfall aus dem Absorptionsverlauf bei 2840 Å, oder durch Messungen der Geschwindigkeit der CS-Bildung (gemessen bei 3140 Å) untersucht werden. Absorptionsmessungen an Stellen der S_2-Banden bei $\lambda > 4000$ Å zeigten bei den geringen von uns verwandten CS_2-Konzentrationen in Argon keine merkbare Absorption durch entstehende S_2-Moleküle.

Abbildung 11) und Abbildung 12) auf Seite 57 u. 58 zeigen Oszillogramme des Absorptionsverlaufs bei 2840 Å und 3140 Å. Die Auswertung dieser Oszillogramme wird weiter unten besprochen.

a) Absorption von CS_2

Im ultravioletten Spektralbereich weist CS_2 bei Zimmertemperatur relativ schwache Absorption auf durch Bandensysteme im Gebiet zwischen 2900 Å und 3800 Å [20]. Wesentlich stärkere Absorption findet man im Gebiet von 1500 Å bis 2300 Å [21], das Absorptionsmaximum liegt bei etwa 1970 Å. Zur Messung des Konzentrationsverlaufs beim Zerfall von CS_2 haben wir hauptsächlich das kurzwelligere Gebiet herangezogen. Hier breitet sich bei zunehmender Temperatur die innerhalb unserer spektralen Auflösung kontinuierlich erscheinende Absorption stark nach langen Wellenlängen hin aus (siehe auch A.G. Gaydon et al. [6]). Abbildung 6) zeigt den Verlauf des dekadischen Absorptionskoeffizienten von CS_2 für zwei verschiedene Wellenlängen in Abhängigkeit von der Temperatur. Der Absorptionskoeffizient nimmt zwischen 1300 °K und 3500 °K bei 2480 Å etwa um einen Faktor 10 zu. Bei 2200 Å, in der Nähe des Absorptionsmaximums bei 300 °K, steigt die Absorption im gleichen Temperaturbereich noch um einen Faktor 2 bis 3 an. Daher vermuten wir, daß bei den von uns angewandten Temperaturen das Absorptionsmaximum noch nahezu an der gleichen Stelle liegt wie bei Zimmertemperatur.

Der Charakter der Temperaturabhängigkeit der Absorption deutet in Verbindung mit Ergebnissen aus Blitzlichtphotolyse-Experimenten darauf hin, daß neben mehreren Bandensystemen auch

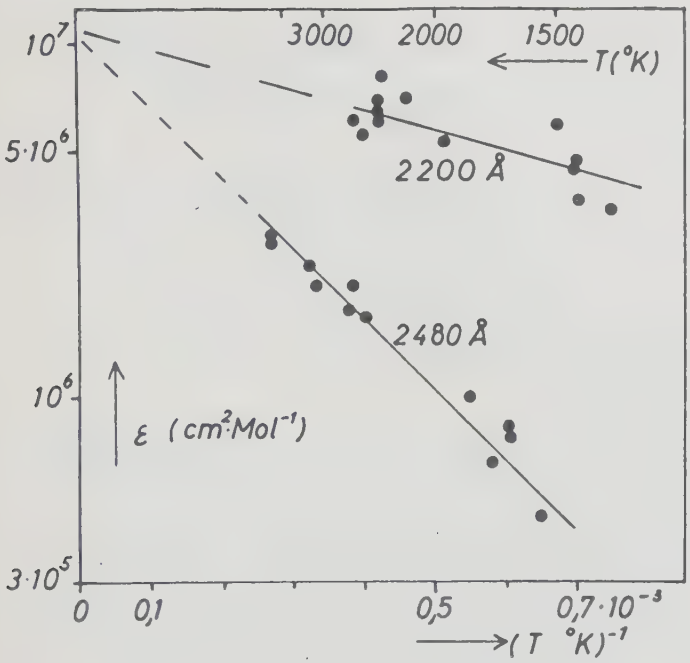


Abb. 6 Dekadischer CS_2 - Absorptionskoeffizient bei
λ = 2200 Å , spektrale Spaltbreite rund 100 Å
λ = 2840 Å , spektrale Spaltbreite rund 60 Å

ein Dissoziationskontinuum an der Absorption in diesem Gebiet beteiligt ist, entsprechend dem Schritt

$CS_2 + h\nu \longrightarrow CS + S(^1D)$, $\Delta H_0^0 = + 122$ kcal/Mol (2000 Å entsprechen 143 kcal/Mol).

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Gaydon [6] fanden wir bei Wellenlängen um 3150 Å einen schwachen Anstieg der Absorption mit zunehmender Temperatur (1000 $^oK < T < 3000\ ^oK$).

Für unsere kinetischen Untersuchungen ist am interessantesten die Absorption am langwelligen Ende. Kleman zeigt durch genaue Analyse der Absorption zwischen 3300 Å und 4300 Å, da in diesem Bereich für die Absorption 3 bis 4 Bandensysteme wirksam werden. Der Ursprung des langwelligsten Überganges ließ sich auf 26180 cm^{-1} entsprechend 75 kcal/Mol festlegen.

Da Douglas [22] für das langwelligste System ausgeprägten Zeemaneffekt fand, in der Bandenstruktur jedoch keine Aufspaltung auftrat, ist nicht sicher zu sagen, ob Singulett- oder Triplettzustände der Absorption zuzuordnen sind.

Somit läßt sich auch noch nicht sagen, ob das System den Reaktionsprodukten $CS + S(^3P)$ bzw. $CS + S(^1D)$ oder noch höheren Zuständen zugeordnet werden kann. Für eine Interpretation der Zerfallskinetik ist aber eine sichere Zuordnung wesentlich, wie weiter unten gezeigt wird.

b) Zerfallsgeschwindigkeit von CS_2

Aus der bei 2200 Å aufgenommenen zeitlichen Änderung der Absorption von aufgeheizten Reaktionsgemischen mit 0,05 bis 0,001 Prozent CS_2 in Argon erhielten wir nach Auswertung dieser Kurven mit dem Lambert-Beersche Gesetz die Änderung der CS_2-Konzentration in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Hieraus wurde die Zerfallsgeschwindigkeit des CS_2 bestimmt. Bei der genannten Variation der CS_2-Konzentration im Inertgas fanden wir stets ein Zeitgesetz erster Ordnung erfüllt:

$$[CS_2] = [CS_2]_{t=0} \exp(-kt).$$

Bei fester Gesamtkonzentration hing die Geschwindigkeitskonstante k nur von der Temperatur ab. Wir variierten die Gesamtkonzentration [M] (hier ist für [M] = [Ar] zu setzen) um einen Faktor 10 (zwischen 10^{-5} und $11{,}5 \cdot 10^{-5}$ Mol/cm^3) und fanden, daß k proportional ist zu [M] . Das kommt deutlich in der folgenden Abbildung 7) zum Ausdruck : Trägt man auf

$$^{10}\log \frac{k}{[M]}$$ gegen 1/T, die reziproke Temperatur, so liegen Meßpunkte für verschiedene Werte von T und [M] auf einer Geraden. Hieraus erhielten wir für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten des untersuchten Zerfallsschrittes

$$(1)\quad CS_2 + M \xrightarrow{k_1} CS + S + M$$

$$k_1 = 10^{15{,}56} \exp\left(-\frac{80{,}3 \text{ kcal/Mol}}{RT}\right) \left[\frac{cm^3}{Mol.sec}\right]$$

Die Unsicherheit der so bestimmten scheinbaren Aktivierungsenergie betrug wegen der Streuung der Meßpunkte etwa $\pm$ 1,5 kcal/Mol.

Die Daten über den CS_2-Zerfall, die so aus Messungen bei 2200 Å erhalten wurden, bei denen nur die CS_2-Absorption allein aufgenommen wurde, konnten durch die Untersuchung der CS-Bildung bestätigt werden. Bei gemeinsamer Absorption von CS_2 und CS ($\lambda \approx 2500$ Å)+) lautet das Gesetz für die Absorption (unter der Annahme, daß außer durch diese beiden Moleküle keine weitere Absorption auftritt):

$$J = J_0 \cdot 10^{(-\varepsilon_{CS}\rho_{CS}x - \varepsilon_{CS_2}\rho_{CS_2}x)} .$$

Da $\rho_{CS} + \rho_{CS_2} = \rho_S$ (ρ_S – Anfangskonzentration an CS_2) ist, folgt mit dem CS_2-Zerfallsgesetz $\rho_{CS_2} = \rho_S e^{-kt}$

$$\ln\left(^{10}\log \frac{J_0}{J} - {}^{10}\log \frac{J_0}{J_{t=\infty}}\right) = A - kt .$$

(A ist zeitunabhängig)

mit dieser Formel ergibt sich, wenn beide Teilchensorten vergleichbar gut absorbieren, aus dem Verlauf der gemeinsamen Absorption von CS_2 und CS während der Reaktion in Verbindung

+) Oszillogramme von Absorptionsmessungen bei λ = 2480 Å und λ = 3140 Å zeigen die Abbildungen 11 und 12 auf Seite 57 u. 58 .

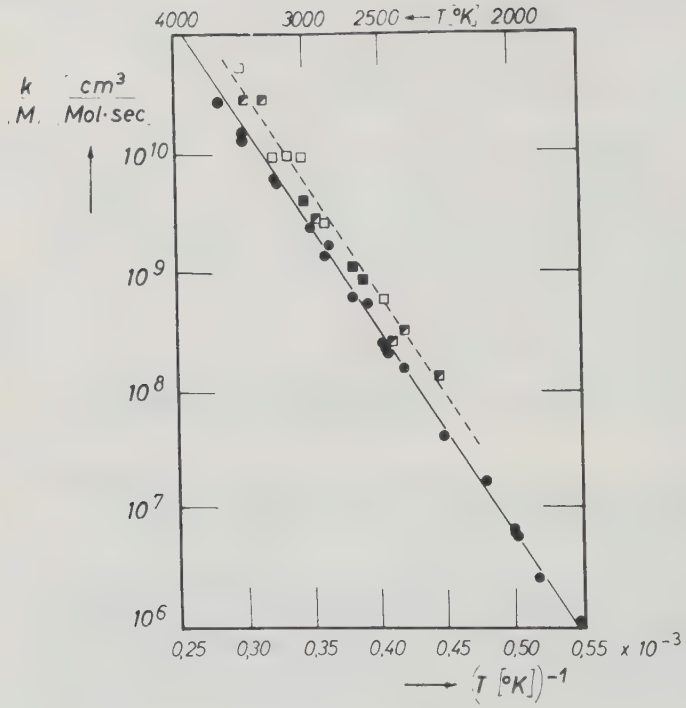


Abb. 7 Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung des CS_2 - Zerfalls

● = 10^{-5} bis $5 \cdot 10^{-2}$ Prozent CS_2 in Ar
■ = 0,6 Prozent CS_2 in Ar (diese Arbeit)
- - - - - = doppelter Wert der in dieser Arbeit gemessenen Geschwindigkeitskonstanten
◪ = 0,5 Prozent CS_2 in Ar
□ = 2,0 Prozent CS_2 in Ar
(Messungen von Gaydon et al.[6])

mit der Absorption nach Reaktionsende (durch CS allein), die Möglichkeit, die Geschwindigkeitskonstante des CS_2-Zerfalls zu bestimmen. Voraussetzung für die Richtigkeit der Auswertung nach dieser Methode ist, daß das CS_2, zu dem Zeitpunkt, an dem man den Wert $10_{\log} J_0/J_{t=\infty}$ bestimmt, praktisch vollständig zerfallen ist. Unter unseren Versuchsbedingungen ist das stets der Fall. Die so erhaltenen Werte für k_1 unterscheiden sich nicht von vergleichbaren Werten aus Messungen der CS_2-Absorption bei 2200 Å.

Außer durch Beobachtung der Konzentrationsabnahme von CS_2 im Laufe der Zerfallsreaktion durch Messung der Absorption bei 2200 Å bzw. 2500 Å konnte die Geschwindigkeitskonstante des CS_2-Zerfalls auch durch alleinige Messung der Bildungsgeschwindigkeit von CS ermittelt werden. Bei einer Wellenlänge von 3140 Å war die CS_2-Absorption neben der durch CS praktisch zu vernachlässigen. Die Bildung des CS erfolgte nach dem Zeitgesetz

$$\rho_{CS} = \rho_{CS_{t=\infty}} \{1 - \exp(-kt)\}$$

mit der Geschwindigkeitskonstanten k des CS_2-Zerfalls. Auch die auf diese von den vorher genannten Meßmethoden abweichende Art erhaltenen Ergebnisse ergaben für vergleichbare Bedingungen die gleichen Ergebnisse wie die vorher genannten.

die Absorption bei 3140 Å gegenüber der unterhalb von 2300 Å vergleichsweise schwach ist, ließen sich hier auch Experimente mit Reaktionsgemischen höherer CS_2-Konzentration anstellen. Wir fanden hier bei Konzentrationen von 0,6 Prozent CS_2 in Ar einen Anstieg der Geschwindigkeitskonstanten k entsprechend dem von Gaydon et al. vermuteten Zerfall mit der doppelten Zerfallsgeschwindigkeit des unimolekularen Schrittes (siehe Abb. 7). Berücksichtigt man diese Unterschiede im Zerfallsmechanismus, so passen die Werte von Gaydon et al. bei doppelter Geschwindigkeit des unimolekularen Schrittes (bestimmt mit Reaktionsgemischen von 0,5 und 2 Prozent CS_2 in Ar) sehr gut zu unseren Ergebnissen, die dem Zerfall einzig nach dem unimolekularen Einleitungsschritt des Zerfalls entsprechen.

Unseren Experimenten entnahmen wir, daß der Zerfall von CS_2 unter unseren Versuchsbedingungen nach einem Zeitgesetz erster Ordnung verläuft

$$\frac{d\,[CS_2]}{dt} = -\,k_1\,[CS_2]\cdot[Ar].$$

Abweichungen traten bei der Variation der CS_2-Konzentration zwischen 0,05 Prozent und 0,001 Prozent CS_2 in Argon und auch bei Variation der Inertgas(Ar)konzentration zwischen 10^{-5} und 10^{-4} Mol/cm^3 nicht auf. Die Zerfallsgeschwindigkeit ist dabei proportional zur Ar-Konzentration und damit zum Gesamtdruck. Das geschilderte Verhalten des CS_2-Zerfalls zeigt also das typische Bild einer unimolekularen Reaktion im Bereich niederer Drucke.

Es ist also bei der Untersuchung des homogenen thermischen Zerfalls von CS_2 gelungen, die Geschwindigkeitskonstante des unimolekularen Zerfallsschrittes mit bisher nicht erreichter Genauigkeit experimentell zu bestimmen. Sie ergab sich zu

$$k = 10^{15{,}56} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\left[\frac{cm^3}{Mol \cdot sec}\right]; \quad E = 80{,}3 \text{ kcal/Mol}.$$

Der zur Bestimmung dieses Wertes herangezogene Temperaturbereich erstreckte sich von 1825 °K bis 3700 °K.

Diskussion des Reaktionsschemas

A.G. Gaydon et al. haben Experimente über den thermischen Zerfall von CS_2 unter den unseren vergleichbaren Versuchsbedingungen (ähnlicher Temperatur- und Druckbereich) in Stoßwellen ausgeführt. Dabei benutzten sie aber eine vergleichsweise unempfindlichere und ungenauere Analysentechnik und arbeiteten daher mit Reaktionsgemischen von 0,5, 2 und 8 Prozent CS_2 in Argon. Nimmt man die Meßergebnisse, die Gaydon mit 0,5 und 2 Prozent CS_2 in Ar erhalten hat zu unseren Meßwerten hinzu(die Punkte mit 8 Prozent CS_2 in Ar erscheinen uns zu unzuverlässig), so läßt sich mit Sicherheit sagen, daß unter unseren Versuchsbedingungen bei den sehr kleinen Konzentrationen an CS_2 bimolekulare Folgeschritte der unimolekularen Reaktion

$$(1) \qquad CS_2 + M \longrightarrow CS + S + M$$

nicht wirksam werden konnten. Erst bei höheren Konzentrationen (um etwa 1 Prozent CS_2 in Ar) kann die Reaktion

$$(2) \qquad CS_2 + S \xrightarrow{k_2} CS + S_2$$

wesentlich werden. So zeigten Gaydon et al. [6] aus der Geschwindigkeit der S_2-Bildung, daß bei Konzentrationen von 0,5 Prozent

und 2 Prozent CS_2 in Ar der Übergang zu einem Zerfall mit der doppelten Geschwindigkeit des unimolekularen Schrittes erfolgt ist. Die S-Atome reagieren so schnell mit CS_2, daß die S-Konzentration quasistationär anzunehmen ist und jedes über (1) zerfallende CS_2-Molekül durch Reaktion (2) ein weiteres zerstört.

Der Übergang zwischen einfacher und doppelter Zerfallsgeschwindigkeit sollte bei Konzentrationen um 0,1 bis 1 Prozent CS_2 in Argon erfolgen. Hieraus ergibt sich die Möglichkeit, eine Größenanordnung für dem Wert von k_2 abzuschätzen, sowie eine Aktivierungsenergie für den Schritt (2) größenordnungsmäßig anzugeben.

Auf den Zerfallsmechanismus bei höheren CS_2- Konzentrationen soll hier nicht eingegangen werden.

Diskussion des unimolekularen Zerfallsschrittes

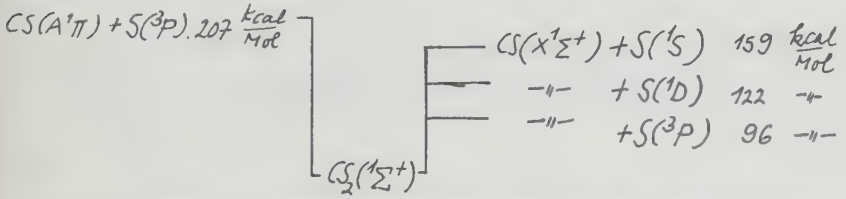
Der gemessenen Aktivierungsenergie von 80 kcal/Mol stehen die Reaktionsenthalpien von ΔH_o^o = + 122 kcal/Mol [+)] im Falle einer Dissoziation nach

$$CS\ (^1\Sigma^+) \quad + \quad S\ (^1D)$$

beziehungsweise von ΔH_o^o = + 96 kcal/Mol im Falle einer Dissoziation nach

$$CS\ (^1\Sigma^+) \quad + \quad S\ (^3P)$$ gegenüber.

In der folgenden Tabelle sind die Energien der möglichen Dissoziationeprodukte aufgezeichnet:



Im folgenden soll untersucht werden, welcher der beiden Reaktionswege für den Zerfall am wahrscheinlichsten ist.

[+)] Die Reaktionsenthalpien sind unsicher auf etwa ± 1 kcal/Mol entsprechend der Unsicherheit der Dissoziationsenergie von S_2 (siehe [18]).

Der große Unterschied zwischen der gemessenen Aktivierungsenergie von 80 kcal/Mol und dem Wert von 122 kcal/mol läßt unwahrscheinlich erscheinen, daß der Zerfall ohne Änderung des Elektronenzustandes abläuft.

Nach der klassischen Form der Kasselschen Theorie wären dazu 9 bis 10 effektive Oszillatoren notwendig gegenüber den 4 Schwingungsfreiheitsgraden des linearen CS_2-Moleküls. Stattdessen verläuft der Zerfall wahrscheinlich über ein CS_2-Molekül mit anderen Elektronenzuständen als dem des Elektronengrundzustandes. Man hätte also als Zerfallsfolge:

$$(1)\quad CS_2 + M \underset{\bar{k}_1}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} CS_2^a + M$$

$$(2)\quad CS_2^a \underset{\bar{k}_2}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} CS_2^*$$

$$(3)\quad CS_2^* \xrightarrow{k_3} CS + S$$

CS_2^a ist schwingungsmäßig angeregtes, CS_2^* elektronisch angeregtes CS_2.

Unter der Annahme quasistationärer CS_2^a- und CS_2^*-Konzentrationen ergibt sich für die Geschwindigkeit des CS_2-Zerfalls

$$k_{uni} = -\frac{1}{[CS_2]}\frac{d[CS_2]}{dt} = \frac{k_1 k_2 k_3 [M]}{\bar{k}_1 \bar{k}_2 [M] + \bar{k}_1 k_3 [M] + k_2 k_3}$$

Das Bild einer unimolekularen Reaktion im Niederdruckbereich erhält man, falls $k_2 k_3 \gg \bar{k}_1 \bar{k}_2 [M] + \bar{k}_1 k_3 [M]$ ist, das heißt, falls mindestens $k_2 \gg \bar{k}_1 [M]$ und $k_3 \gg \frac{\bar{k}_2}{k_2} \bar{k}_1 [M]$ erfüllt ist.

Es gilt dann

$$k_{uni} = k_1 [M].$$

Die experimentell ermittelte Aktivierungsenergie wäre dann in Beziehung zu setzen mit der Energie, oberhalb derer ein Übergang vom elektronischen Grundzustand zu dem elektronisch angeregten möglich ist.

Liegt andererseits der Fall vor $\bar{k}_1 k_3 [M] \gg k_2 k_3$ und $\bar{k}_1 k_3 [M] \gg \bar{k}_1 \bar{k}_2 [M]$, das heißt, ist $\bar{k}_1 [M] \gg k_2$ und $k_3 \gg \bar{k}_2$, so wäre

$$k_{uni} = k_2 \frac{k_1}{\bar{k}_1}.$$

Es läge das Bild einer unimolekularen Reaktion im Bereich hoher Drucke vor. Dieses Ergebnis läßt sich nicht mit unseren experimentellen Ergebnissen vereinbaren.

Der dritte Fall wäre $\bar{k}_1\bar{k}_2[M] \gg \bar{k}_1 k_3[M]$ und $\bar{k}_1\bar{k}_2[M] \gg k_2 k_3$, das heißt $\bar{k}_2 \gg k_3$ und $\frac{\bar{k}_2}{k_2}\bar{k}_1[M] \gg k_3$.

Dann wäre $k_{uni} = \frac{k_1 \cdot k_2}{\bar{k}_1 \cdot \bar{k}_2} k_3$. Man erhielte eine unimolekulare Reaktion im Niederdruckbereich nur dann, wenn k_3 proportional zu [M] ist, das heißt, falls der Schritt

$$(3)\quad CS_2^* \xrightarrow{k_3} CS + S$$

als unimolekulare Reaktion im Niederdruckbereich abliefe.
Die experimentelle Aktivierungsenergie wäre in diesem Falle durch die Reaktionsenthalpie der Bruttoreaktion $CS_2 \longrightarrow CS + S$ bestimmt.

Gaydon et al. [6] vermuten als Zustand des CS_2^* einen angeregten Singulettzustand, der den Reaktionsprodukten CS + S(^{1}D) und einem ΔH_o° = 122 kcal/Mol entspricht. Der Schritt $CS_2^* \longrightarrow CS + S$ entspräche damit einer unimolekularen Reaktion mit einer Energie-Schwelle von über 30 kcal/Mol (entsprechend einem Übergangsgebiet zwischen den beiden Potentialflächen oberhalb etwa 90 kcal/Mol.

Nach der Theorie von Kassel ergäbe sich für diese unimolekulare Reaktion mit den Werten für s = 4, P≈ 0,1, E_o = 30 kcal/Mol und T = 2500 °K eine Geschwindigkeitskonstante von $k_3 = [M] \cdot 10^{12}$. Da $\bar{k}_1[M] \approx Z[M] = P \cdot 5 \cdot 10^{14}[M]$ ist, käme der erste Fall $k_3 \gg \frac{\bar{k}_2}{\bar{k}_2}\bar{k}_1[M]$ nur bei einer sehr kleinen "Gleichgewichtskonstanten" $\frac{\bar{k}_2}{k_2}$ in Frage.

Wegen des großen Unterschiedes zwischen der Aktivierungsenergie von 30 kcal/Mol und dem Wert für E_o = 122 kcal/Mol entfällt der dritte Fall von vornherein.

Energetisch niedriger als der angeregte Singulettzustand sollten nach Kleman [20] die CS_2-Triplettzustände liegen, die den Grundzuständen der Reaktionsprodukte CS + $S(^3P)$ (ΔH_o^o = + 96 kcal/Mol) entsprechen. Das Singulett-Triplett-Übergangsverbot wirkt sich prinzipiell im Niederdruckbereich der unimolekularen Reaktion noch nicht aus. Denn im Niederdruckbereich geht in die Gleichgewichtskonstante der unimolekularen Reaktion die Zerfallsgeschwindigkeit aus aktivierten Zuständen noch nicht ein. Berechnet man für diesen Fall die Geschwindigkeitskonstante k_3 der unimolekularen Reaktion $CS_2^* \longrightarrow$ CS + $S(^3P)$ mit dem Kasselschen Ausdruck für den Niederdruckbereich der Reaktion (mit den Werten : s = 4, P = 0,1 , E_o = 10 kcal/Mol und T = 2500 ^oK) , so erhält man den Wert $k_3 = 10^{13}[M]$. Hier erscheint also die Voraussetzung für einen vergleichsweise schnellen Folgeschritt (3) eher erfüllt zu sein als im Falle eines angeregten CS_2^*-Singulettzustandes, und weiterhin können die hier in Reaktion (3) zum Zerfall noch benötigten 10 kcal/Mol, wenigstens zum Teil, aus der Rotationsenergie des Moleküls entnommen werden.

Da die Rotationsenergie des Moleküls zu Schritt (2) nicht wesentlich beiträgt, sollten die CS_2^*-Moleküle dieselbe mittlere Rotationsenergie besitzen wie die CS_2-Moleküle. Diese Energie sollte ausreichen, den zur Dissoziation fehlenden Energiebetrag ohne weitere Energieübertragung auf das Molekül zu liefern.

Aber auch wenn man von diesen Überlegungen absieht, erscheinen uns die Voraussetzungen für das Vorliegen eines Zerfalls mit der Geschwindigkeitskonstanten

$$k_{uni} = k_1[M]$$

hier sicherer erfüllt zu sein bei Singulett-Triplett-Übergängen als bei den vermutlich energetisch ohnehin ungünstigeren Singulett-Singulett-Übergängen. Sichere Entscheidungen können die vorgesehenen Versuche bei Inertgaskonzentrationen bis zu einigen 10^{-3}Mol/cm^3 (entsprechend Drucken bis zu einigen 100 Atmosphären) bringen. Für den Fall des von uns vermuteten Singulett-Triplett-Überganges sollte das Übergangsverbot einen früheren Übergang zum Hochdruckbereich des unimolekularen Zerfalls verursachen.

Das Überkreuzungsgebiet der Potentialfläche des elektronischen Grundzustandes von CS_2 und der Potentialfläche angeregter Triplett-Zustände, bzw. die minimale für einen Übergang zwischen beiden Potentialflächen benötigte Energie ist nicht bekannt.

Unsere Messungen haben im Temperaturbereich $1825\ ^{o}K < T < 3700\ ^{o}K$ eine scheinbare Aktivierungsenergie von 80 kcal/Mol ergeben. Aus dem Unterschied zwischen diesem Wert und dem $\Delta H_o^o = 96$ kcal/Mol (entsprechend der vollständigen Trennung der Reaktionsprodukte) erhielte man nach der klassischen Form der Kasselschen Theorie einen Wert für die Zahl effektiver Oszillatoren von $s = 4{,}4$. Die charakteristischen Temperaturen der Schwingungsfreiheitsgrade von CS_2 liegen jedoch so hoch (2200 ^{o}K, 950 ^{o}K, und 570 ^{o}K), daß die klassische Form der Kasselschen Theorie durch Quantenformeln zu ersetzen ist. Mit diesen Formeln sind kleinere Werte für s zu erwarten. Daher ist ein Wert für E_o wahrscheinlich, der sicher zwischen 80 und 96 kcal/Mol liegt.

Im folgenden soll nun der Wert von E_o berechnet werden. Die Formel wird [5] entnommen. Danach lautet die Geschwindigkeitskonstante der vorliegenden unimolekularen Reaktion im Niederdruckbereich:

$$k_{uni} = P \cdot Z \cdot \exp\left(-\frac{E_o}{RT}\right) \cdot A(T)$$

P - Stoßausbeute

Z - Stoßzahl bei Einheitskonzentration

Es ist $$A(T) = 1 + \frac{n_o}{Z_1} + \frac{n_o(n_o+1)}{Z_1 \cdot Z_2} + \frac{\frac{2n_o(n_o+1)(n_o+2)}{3} + n_o(n_o+1)}{Z_1 \cdot Z_2 \cdot Z_3}$$

Die Schwingungszustandssummen Z_i sind

$$Z_i = \left\{1 - \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{RT}\right)\right\}^{-1}$$

und $n_o = \dfrac{E_o}{\varepsilon_1} = 20$ wird für die Rechnung vorgegeben.

Die Schwingungsfrequenzen ω_i und die zugehörigen Energieeigenwerte des CS_2-Grundzustandes ε_i sind

$\omega_1 = 1535\ cm^{-1}$	$\varepsilon_1 = 4{,}365$ kcal/Mol
$\omega_2 = 658\ cm^{-1}$	$\varepsilon_2 = 1{,}875$ kcal/Mol
$\omega_3 = 396\ cm^{-1}$	$\varepsilon_3 = 1{,}128$ kcal/Mol

Man erhält dann $E_o - E_a$ (E_a = experimentell bestimmte Aktivierungsenergie) mit dem Ausdruck

$$E_o - E_a = R \frac{\partial \ln A}{\partial 1/T} - \frac{RT}{2} \approx 8 \text{ kcal/Mol.}$$

Für CS_2 ist E_a = 80 kcal/Mol und so folgt für E_o, die Mindestenergie, bei der ein Übergang von der Potentialfläche des elektronischen Grundzustandes auf die eines angeregten Triplettzustandes möglich wird:

$$E_o = 88 \text{ kcal/Mol.}$$

Eine Berechnung vom E_o nach der klassischen Form der Kasselschen Theorie, die jedoch bei diesen von uns angewandten Temperaturen noch nicht gültig ist, ergäbe mit $s = 4$:

$$E_o \approx 94 \text{ kcal/Mol.}$$

Zum Vergleich soll nun der unimolekulare Zerfall von CO_2 herangezogen werden. Der Zerfall dieses Moleküls ist von uns und einer Reihe anderer Autoren untersucht worden. Eine Aufstellung aller bisher bekannten Daten über die Geschwindigkeitskonstante des CO_2-Zerfalls zeigt Abb. 8. Hier sollen kurz die für die folgenden Betrachtungen wichtigen Daten zusammengefaßt werden.

Wir untersuchten den homogenen thermischen Zerfall von CO_2 in reflektierten Stoßwellen mit Argon und Stickstoff als Trägergas. Zur Messung des zeitlichen Verlaufs der CO_2-Konzentration wurde die Infrarot-Emission des CO_2 bei 4,4 μ aufgenommen. Die beobachtete Reaktion

$$CO_2 + M \xrightarrow{k_1} CO + O + M$$

zeigt im Temperaturbereich von 2800 °K bis 4350 °K und für Drucke zwischen 1 und 22,4 Atmosphären das typische Verhalten einer unimolekularen Reaktion im Niederdruckbereich. Die Geschwindigkeitskonstante läßt sich darstellen durch den Ausdruck

$$k = \frac{k_1}{[M]} = 10^{14,7} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \left[\frac{cm^3}{Mol \cdot sec}\right].$$

Die scheinbare Aktivierungsenergie für den CO_2-Zerfall beträgt

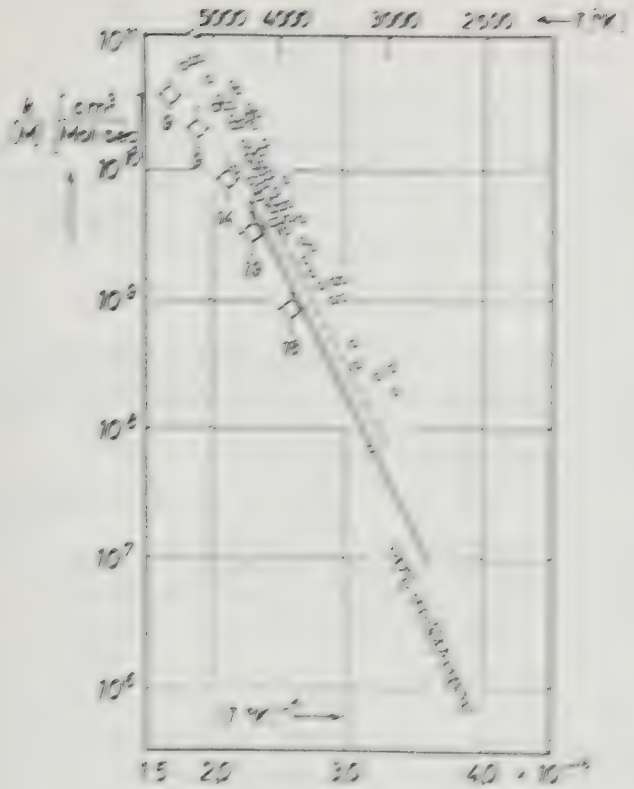


Abb. 5 [illegible]

[illegible]

——— = [illegible]

- - - - - = [illegible]

L = [illegible]

H = [illegible]

$\lambda_{1/2}$ = [illegible]

E = 99 kcal/Mol bei einer Unsicherheit dieses Wertes von etwa ± 2,5 kcal/Mol, bedingt durch die Streuung der Meßpunkte.

Nimmt man $E_0 = D_{298,e} = 125,5$ kcal/Mol an, so erhält man mit der klassischen Form der Kasselschen Theorie für die Zahl effektiver Oszillatoren $s = 5 \pm 0,5$ bei einer mittleren Temperatur von 3500 °K. Nach dem gleichen Modell berechnet man mit der experimentell bestimmten Gleichgewichtskonstanten des CO_2-Zerfalls und einer gaskinetischen Stoßzahl von $Z = 10^{10,7}$ cm^3/Mol bei 3500 °K eine "mittlere Stoßausbeute" von etwa P = 1/80.

Der Wert der experimentell ermittelten Aktivierungsenergie läßt nun eindeutig schließen, daß für den unimolekularen Zerfall von CO_2 nur ein Übergang vom Elektronengrundzustand auf den angeregten Triplett-Zustand in Frage kommt, gemäß

$$CO_2(^1\Sigma^+) \longrightarrow CO(^1\Sigma^+) + O(^3P), \quad \Delta H_0^0 = + 125,5 \text{ kcal/Mol}$$

Der Übergang nach $CO(^1\Sigma^+) + O(^1D)$ ist wegen der großen Differenz zwischen der für diesen Schritt benötigten Energie (ΔH_0^0 = + 170 kcal/Mol) und der gemessenen Aktivierungsenergie nicht denkbar.

Auch beim CO_2 ist die Lage des Überkreuzungsgebietes der für den Zerfall maßgeblichen Potentialflächen nicht bekannt. Wir wollen ihn nach der schon für das CS_2 besprochenen Methode berechnen.

Die Schwingungsfrequenzen ω_i und die zugehörigen charakteristischen Temperaturen Θ_i sind für das CO_2:

ω_1 = 2349,3 cm^{-1}	Θ_1 = 3380 °K
ω_2 = 1388,3 cm^{-1}	Θ_2 = 1920 °K
ω_3 = 667,3 cm^{-1}	Θ_3 = 960 °K

Entsprechend sind die Energieeigenwerte der Schwingungen ε_i:

ε_1 = 6,68 kcal/Mol
ε_2 = 3,95 kcal/Mol
ε_3 = 1,89 kcal/Mol

Man erhält mit diesen Daten mittels des oben angegebenen Verfahrens für

$$E_o - E_a = 11 \text{ kcal/Mol.}$$

Der daraus und aus der von uns gemessenen Aktivierungsenergie folgende Wert für das Überkreuzungsgebiet der Potentialflächen des elektronischen Grundzustandes und des angeregten Triplett-Zustandes ist

$$E_o = 110 \text{ kcal/Mol.}$$

Dieser Wert erscheint sinnvoll, da beim CO_2, genau wie beim CS_2 die charakteristische Temperatur eines Schwingungsfreiheitsgrades in der Größenordnung der Reaktionstemperatur liegt und bei den benutzten Temperaturen nicht voll angeregt ist.

Nach unseren experimentellen Daten und diesen daran anschließenden Berechnungen scheinen also der unimolekulare CS_2- und CO_2-Zerfall analog zu verlaufen. In beiden Fällen sprechen die Untersuchungen der unimolekularen Reaktion im Niederdruckbereich für einen Zerfall unter Verletzung der Spinerhaltungsregel nach

$$CS_2(^1\Sigma^+) \longrightarrow CS(^1\Sigma^+) + S(^3P)$$
$$\text{bzw. } CO_2(^1\Sigma^+) \longrightarrow CO(^1\Sigma^+) + O(^3P) \quad .$$

Es ist nun weiter möglich, annäherungsweise den Verlauf der Potentialfläche des betreffenden angeregten Triplett-Zustandes von CO_2 und CS_2 bezüglich der des Grundzustandes zu konstruieren. Dazu sind bekannt:

Die Reaktionsenthalpie am absoluten Nullpunkt ΔH_o^o, der Energiewert für das Minimum der Potentialfläche des angeregten Zustandes, das Überkreuzungsgebiet der beiden betrachteten Potentialflächen und schließlich die Form der Potentialfläche des Elektronengrundzustandes.

	ΔH_o^o kcal/Mol	E_{min} kcal/Mol	E_o kcal/Mol
CO_2	125,5	95 +)	110
CS_2	96	75	88

+) nach Griffing und Laidler [27]

Die bisherigen Untersuchungen verschiedener Autoren über den homogenen thermischen Zerfall dreiatomiger Moleküle haben Daten über den unimolekularen Zerfallsschritt im Niederdruckbereich der Reaktion für eine Reihe von Molekülen ergeben, die alle vom Typ AB_2 sind. A und B sind dabei annähernd gleichschwere Atome, wie zum Beispiel C, N, O und S. Die folgende Tabelle soll einen Überblick über die wichtigsten bis heute bekannten Daten geben. Die einzelnen Spalten der Aufstellung enthalten Angaben über:

M - schematische Darstellung der Atome im Molekül

P - Skizze der für den Zerfall wichtigen Potentialflächen mit Angabe der zugehörigen Energien

T - Temperaturbereich, in dem die experimentellen Ergebnisse erhalten wurden

A - experimentell bestimmter präexpotentieller Faktor, und

E_a - zugehörige experimentell ermittelte scheinbare Aktivierungsenergie des Geschwindigkeitsausdrucks für den Einleitungsschritt des Zerfalls

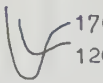
n - Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade des Moleküls

s_k - Zahl der effektiven Oszillatoren (berechnet nach der klassischen Form der Kasselschen Theorie mit ΔH_o^o und E_a)

P_k - Stoßausbeute, berechnet mit dem klassischen Kasselschen Ausdruck

θ_{max} - charakteristische Temperatur der "härtesten" Schwingung des Moleküls .

Tabelle : Daten über den unimolekularen Zerfall dreiatomiger Molekülе

M	P(kcal/Mol	T(°K)	A($\frac{cm^3}{Mol \cdot sec}$)	E_a ($\frac{kcal}{Mol}$)	n	s_k	P_k	(°K) max	Quelle
O-C-O	 170 126	2800 - 4500	$10^{14,7}$	99	4	5	1/80	3380	7)
S-C-S	122 96	1850 - 3200	$10^{15,56}$	80	4	4,4	1/15	2180	diese Arbeit
N-N-O	84 38	1500 - 2500	$10^{14,8}$	59	4		1/15	3230	16)
O-N-O		1850 - 2200	10^{16}	66	3	3	1/10	2300	4)
O-O-O	24,4	700 - 800	$10^{14,8}$	23	3	3	1/2	2480	28)
O-S-O	131	4500 - 7000	$10^{14,4}$	110	3	3,1	1/40	1990	diese Arbeit

Vergleicht man hier n und s_k, so fällt auf, daß bei den Molekülen, für die die scheinbare Aktivierungsenergie für die Berechnung von s_k genau genug bekannt ist, deutliche Unterschiede auftreten, wenn Θ_{max} in die Größenordnung des Temperaturbereichs kommt, in dem das Zerfallsgesetz ermittel wurde.

Über den unimolekularen Zerfall von dreiatomigen Molekülen des Typs AH_2, wo H vergleichsweise sehr leicht ist gegen A sind noch keine Daten bekannt. Bei diesen Molekülen kann die charakteristische Temperatur mehrerer Schwingungen sehr hoch liegen. Solche Moleküle sind H_2O und H_2S, Die charakteristischen Temperaturen sind hier beim

H_2O	$\Theta_1 = 5410\ ^oK$	und für H_2S	$\Theta_1 = 3870\ ^oK$
	$\Theta_2 = 5250\ ^oK$		$\Theta_2 = 3760\ ^oK$
	$\Theta_3 = 2300\ ^oK$		$\Theta_3 = 1860\ ^oK$.

Es ist aus diesen Werten zu vermuten, daß ein gegenüber den oben tabellierten Molekülen deutlich anderes Zerfallsverhalten auftreten könnte. So ist anzunehmen, daß bei einer hier wahrscheinlich vorliegenden niedrigen Zahl "wirksamer" Oszillatoren (bzw. Schwingungsfreiheitsgrade) die experimentell bestimmte scheinbare Aktivierungsenergie nahe an E_o bzw. der Reaktionsenthalpie liegen könnte.

So unternahmen wir erste orientierende Versuche zur Prüfung experimenteller Möglichkeiten für die Messung der Geschwindigkeit des homogenen thermischen Zerfalls dieser Moleküle.

EXPERIMENTE MIT H_2O

Im gesamten mit unserer Versuchsanordnung leicht erreichbaren Spektralbereich hat H_2O keine für Stoßwellenuntersuchungen ausreichende Absorptionsgebiete. Für eine photoelektrische Analyse der Zerfallsreaktion gibt es daher nur die beiden Möglichkeiten:

(1) Man bestimmt die Zunahme des beim H_2O-Zerfalls auftretenden OH durch Messung der OH-Absorption bei 3064 Å ($\varepsilon_{OH} \approx 2{,}3 \cdot 10^6\ cm^3/Mol$) und

(2) kann man die Änderung der H_2O-Konzentration ermitteln aus der Abnahme der Infrarot-Emission von H_2O um etwa 7,5 µ. Wir haben beide Verfahren angewandt.

Der Weg (1) zur Untersuchung des H_2O-Zerfalls ist zuerst von Bauer, Schott und Duff (1958) [29] beschritten worden. Die Autoren arbeiteten ebenfalls mit der Stoßwellenmethode und verwandten als Lichtquelle für die Absorptionsmessungen eine OH-Entladungslampe. Bei Reaktionsgemischen mit etwa 1 Prozent H_2O in Ar fanden sie in einem Temperaturbereich $2400^oK < T < 3200^oK$, daß die Zunahme der OH-Konzentration nicht zu erklären ist mit einer einfachen Dissoziation

$$H_2O \longrightarrow OH + H ,$$

sondern daß der unimolekulare Zerfall von H_2O sogleich nach Reaktionsbeginn von Folgereaktionen überlagert wird, die wahrscheinlich über HO_2 verlaufen.

Mit der schon für die Messungen an SO_2 und CS_2 benutzten Apparatur haben wir die schon von den Autoren beschriebenen Untersuchungen wiederholt in der Hoffnung, ähnlich wie beim SO_2 bei kleineren Konzentrationen und höheren Temperaturen die Geschwindigkeit des Zerfallsschrittes

$$H_2O \longrightarrow OH + H$$

allein zu erhalten.

Eine Quecksilberhochdrucklampe (HBO 500 von Osram) diente als Lichtquelle. Es wurde stets bei etwa 3100 Å gemessen. Bei einer Variation der spektralen Spaltbreite zwischen 10 und 100 Å änderte sich die Absorption durch OH bei sonst vergleichbaren Bedingungen nicht.

Die Reaktionsgemische von 1 bis 2 Prozent H_2O in Ar stellten wir in einem durchströmten zweistufigen Sättiger her.

Das so bereitete Gemisch strömte über 30 Minuten lang durch den Niederdruckteil des Stoßwellenrohres. Dann war das Adsorptionsgleichgewicht zwischen Wand und Gasphase eingestellt. Die Zusammensetzung in der Gasphase hatte den eingestellten Wert angenommen. Bei den genannten Konzentrationen erhielten wir bei Inertgaskonzentrationen von 1 bis $5 \cdot 10^{-5}$ Mol $\cdot$ cm^{-3} Endabsorptionen um 5 Prozent, die bei Messungen mit reinem Ar unter diesen Bedingungen nicht auftraten. Die Temperatur wurde zwischen 3000 °K und 7000 °K variiert. Dabei änderte sich zwar die Geschwindigkeit, mit der die Absorption (etwa exponentiell) den Endwert erreichte, aber es war auffallend, daß selbst bei den höchsten Temperaturen die Endabsorption konstant blieb über Zeiten, die gegen die Anstiegszeit des Absorptionssignals sehr lang waren. Dieses Verhalten stand im Widerspruch zu den Ergebnissen der Berechnung der OH-Konzentrationen im thermodynamischen Gleichgewicht unter unseren Versuchsbedingungen.

Benutzte man den anfänglichen Anstieg des Signals der OH-Absorption als Maß für die Bildung von OH, so ließen sich die Ergebnisse von Bauer et al. [29] reproduzieren. Es erscheint allerdings zu unsicher zu sein, die Geschwindigkeit des H_2O-Zerfalls nur aus der Bildung von OH zu bestimmen. Außerdem besteht wenig Hoffnung, die Empfindlichkeit der Meßanordnung bei diesem Verfahren so zu steigern, daß mit deutlich (etwa 10- bis 100-fach) geringeren Konzentrationen an H_2O im Trägergas gemessen werden kann, wie es zur Bestimmung der Geschwindigkeit des Einleitungsschrittes des Zerfalls notwendig wäre.

Es wurde deshalb versucht, den Zerfall über die Emission von H_2O im Infraroten zu untersuchen. Dazu wurde eine einfache optische Anordnung benutzt: Mit zwei Spalten wurde ein schmales Bündel der Emission senkrecht zur Rohrachse ausgesondert. Ein Filter aus InSb ließ Strahlung aus einem spektralen Bereich von etwa 4 bis 8 μ durchtreten, die mit einem InAs-Fotowiderstand geringer Ansprechzeit (Valvo ORP 10) registriert wurde. Unter unseren Versuchsbedingungen (Temperatur um 4000 °K, Inertgaskonzentration um $3 \cdot 10^{-5}$ Mol/cm^3, 2 Prozent H_2O in Ar) fanden wir schwache Emission des H_2O. Da aber der verwandte Empfänger für den fraglichen spektralen Bereich zu ungünstig war (seine Empfindlichkeit ist bei 7,5 μ

nur noch 1/10 der maximalen Empfindlichkeit bei 6,5 μ) , besteht gute Aussicht, bei Verwendung eines etwa 100- bis 1000-fach empfindlicheren Empfängers (z.B. golddotiertes Germanium) unter erfolgversprechenden Bedingungen zu arbeiten.

EXPERIMENTE MIT H_2S

Die ultraviolette Absorption von H_2S wird wie auch im Fall des H_2O erst bei verhältnismäßig kurzen Wellenlängen merklich. Die langwelligste Grenze liegt bei etwa 2500 Å [30]. Hier beginnt ein Kontinuum, dessen Absorptionsmaximum bei λ = 1960 Å liegt mit einem dekadischen Absorptionskoeffizienten von $\varepsilon_{1960} \approx 4{,}5 \cdot 10^6$ cm²/Mol bei Zimmertemperatur [37]. Mit unserer Versuchsanordnung sind Absorptionsmessungen unterhalb von 2100 Å nicht mehr sinnvoll, hauptsächlich deshalb, weil die Empfindlichkeit der verfügbaren Empfänger in diesem Gebiet sehr stark abfällt. Die Absorption von H_2S im nahen Infraroten ist für Stoßwellenmessungen zu schwach.

Den thermischen Zerfall von H_2S beobachteten wir daher im Wellenlängenbereich von 2100 bis 2200 Å, hauptsächlich bei 2150 Å. Die spektrale Spaltbreite betrug wegen der sonst zu geringen Empfindlichkeit der Versuchsanordnung etwa 80 Å. Der hier ermittelte Absorptionskoeffizient bei Zimmertemperatur betrug $\varepsilon_{2150} \approx 3 \cdot 10^5$ cm²/Mol in Übereinstimmung mit Daten von [30] und [31]. Bis 3000°K ließ sich eine Temperaturabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten innerhalb der Fehlergrenze nicht feststellen. Oberhalb von rund 2400 Å konnte unter unseren Versuchsbedingungen bei den geringen verwandten Konzentrationen an H_2S in Ar (0,5 Prozent) keine H_2S-Absorption mehr gemessen werden.

Die Messungen zum thermischen H_2S-Zerfall wurden mit Reaktionsgemischen von 0,5 bis 0,02 Prozent H_2S in Argon ausgeführt. Die Gemische wurden mit H_2S und Ar ("Schweißargon") handelsüblicher Qualität in der gewünschten Zusammensetzung in Stahlbehältern angesetzt und nach gründlicher Durchmischung entnommen. Der für die Messungen benutzte Temperaturbereich lag zwischen 1800 °K und 3200 °K und die Inertgaskonzentrationen wurden bei diesen ersten Messungen zwischen $5 \cdot 10^{-5}$ und $12 \cdot 10^{-5}$ Mol/cm^3 variiert, entsprechend einer Änderung des Gesamtdruckes um einen Faktor 2.

Die Abbildungen 13 und 14 (auf Seite 58) zeigen typische Oszillogramme, die bei unseren Untersuchungen aufgenommen wurden. Man sieht, daß die Absorption bei 2150 Å im Verlauf des H_2S-Zerfalls nicht verschwand, sondern unter bestimmten Bedingungen sogar anstieg. Dieses Ergebnis erhielten wir im gesamten Temperaturbereich, bei den höchsten verwandten Temperaturen sogar noch ausgeprägter als in den Abbildungen. Deshalb muß die beobachtete Zunahme der Absorption einem oder mehreren Reaktionsprodukten zugeordnet werden. Der charakteristische Verlauf der Absorptionszunahme wurde im gesamten Wellenlängenbereich zwischen 2100 und 3000 Å gefunden. Die Stärke der Absorption ging dabei nach längeren Wellenlängen hin zurück.

Es wurde versucht, zu klären, welche Reaktionsprodukte für diese störende Absorption verantwortlich sein können. Es kämen dafür in Frage SH, S_2 oder H_2S_2 und HS_2, die in Photolyseuntersuchungen des H_2S-Zerfalls gefunden wurden. Absorption von SH konnte unter unseren Versuchsbedingungen an den Stellen maximaler SH-Absorption um 3060 Å und 3236 Å [32] nicht nachgewiesen werden. Die gefundene Absorption, die oberhalb von 2400 Å allein erhalten wird, beginnt mit einer Induktionsperiode und kann deshalb nicht durch SH verursacht sein.

Absorption durch S_2 wurde gemessen bei Wellenlängen um 2800 Å [32]. Dort und bei 4300 Å [33] wurde die Emission von S_2 mit einer spektralen Bandbreite von etwa 100 Å von uns erhalten. In Experimenten, bei denen Absorption bei zwei ver-

schiedenen Wellenlängen gleichzeitig aufgenommen wurde, konnte festgestellt werden, daß die Anstiege der Absorption in beiden Bereichen konstante Endwerte erreichten, die sich aber verschieden schnell einstellten. So liegt die Vermutung nahe, daß die störende Absorption nicht allein durch S_2 verursacht wird. Eine genaue Identifizierung der die H_2S-Absorption störend überdeckenden Moleküle war noch nicht möglich, da mit unserer Versuchsanordnung immer nur schmale spektrale Bereiche untersucht werden konnten und so ein ausreichender Überblick über das gesamte Spektrum und damit über sämtliche Reaktionsprodukte sehr mühsam zu gewinnen war.

Wertete man den anfänglichen Absorptionsverlauf vor Einsetzen der Störung für den H_2S-Zerfall aus, so erhielt man Ergebnisse, die den erwarteten Geschwindigkeitskonstanten für den Einleitungsschritt des Zerfalls nahe kamen. Es ist dabei nicht bekannt, ob der anfängliche Konzentrationsabfall der einfachen oder mehrfachen Zerfallsgeschwindigkeit des Einleitungsschrittes entspricht.

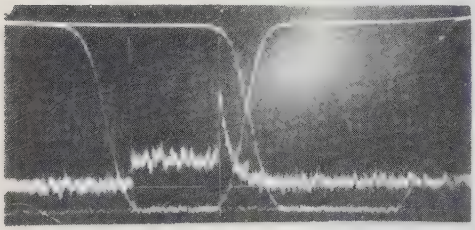
Die benutzte Meßeinrichtung ist aber für diese Untersuchungen nicht ganz ausreichend. Vor einer genauen Messung des H_2S-Zerfalls soll die Ursache für die störende Absorption gefunden werden. Hierfür erscheint es am aussichtsreichsten, bei verschiedenen Versuchsbedingungen Absorptionsspektren über den gesamten Spektralbereich von 2000 Å bis etwa 5000 Å für die gesamte Reaktionsdauer ohne Zeitauflösung aufzunehmen und gleichzeitig in ein oder zwei eng begrenzten Bereichen kontinuierlich die zeitliche Änderung der Konzentration der absorbierenden Teilchen mit der bisher verwandten Analysenmethode zu beobachten. So erhielte man zusätzliche Hinweise auf den Reaktionsablauf.

Eine Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit der Apparatur für H_2S um einen Faktor 10 (entsprechend einer nachweisbaren H_2S-Konzentration von weniger als 0,001 Prozent in Argon) wäre möglich, wenn es gelänge durch Benutzung

geeigneterer Lichtquellen und Empfänger den für die Messungen zugänglichen Bereich bis nach 2000 Å hinab auszudehnen. Damit bestünden gute Aussichten, die gesuchte Geschwindigkeit des Einleitungsschrittes des H_2S-Zerfalls zu ermitteln.

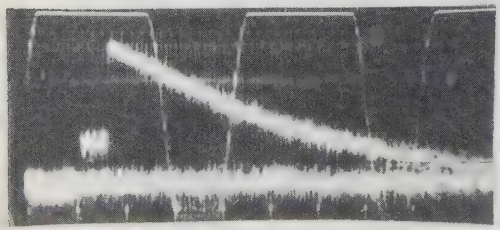
Abbildungen 9 bis 14

Oszillogramme des Absorptionsverlaufs für Untersuchungen der Moleküle SO_2, CS_2 und H_2S. Außer dem Absorptionsverlauf enthalten die Oszillogramme die Eichung der eingestrahlten Lichtintensität I_o und eine Zeiteichung.



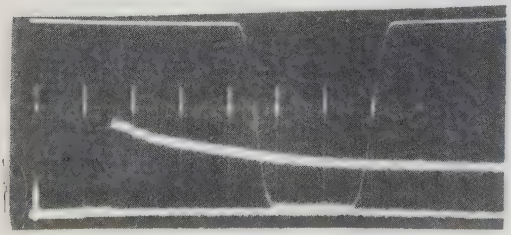
$T_5 = 5300\ ^oK$
$\varrho_5 = 2{,}08.10^{-5} Mol/cm^3$
$k = 2{,}02.10^5\ sec^{-1}$
$\lambda = 3130 \pm 150$ Å

Abb. 9 0,6 Prozent SO_2 in Ar
Zeitablenkung 20 µsec/cm



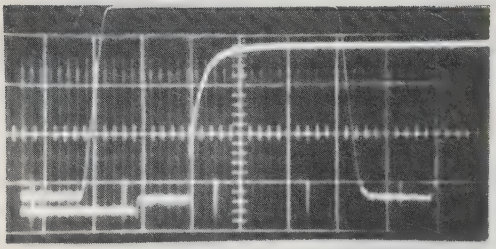
$T_5 = 2220\ ^oK$
$\varrho_5 = 8{,}88.10^{-5} Mol/cm^3$
$k = 3{,}84.10^3\ sec^{-1}$
$\lambda = 2200 \pm 230$ Å

Abb. 10 0,025 Promille CS_2 in Ar
Zeitablenkung 100 µsec/cm



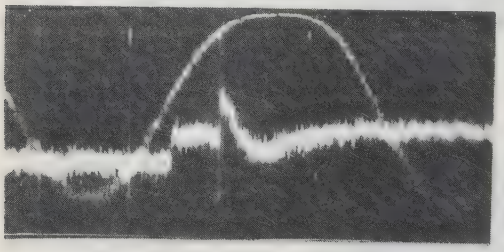
$T_5 = 2235\ ^oK$
$\varrho_5 = 3{,}17.10^{-5} Mol/cm^3$
$k = 4.10^3\ sec^{-1}$
$\lambda = 2480 \pm 70$ Å

Abb. 11 0,6 Promille CS_2 in Ar
Zeitablenkung 100 µsec/cm



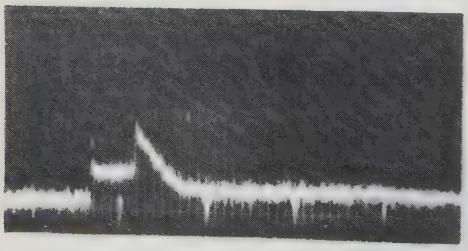
T_5 = 2580 °K
ϱ_5 = 6,54.10^{-5} Mol/cm^3
k = 5,85.10^4 sec^{-1}
λ = 3140 ± 120 Å

Abb. 12 0,6 Prozent CS_2 in Ar
Zeitablenkung 50 µsec/cm



T_5 = 2480 °K
ϱ_5 = 7,4.10^{-5} Mol/cm^3
k_{Anfang} = 4.10^4 sec^{-1}
λ = 2150 ± 200 Å

Abb. 13 1 Promille H_2S in Ar
Zeitablenkung 50 µsec/cm



T_5 = 2360 °K
ϱ_5 = 7,8.10^{-5} Mol/cm^3
k_{Anfang} = 3.10^4 sec^{-1}
λ = 2150 - 200 Å

Abb. 14 1 Promille H_2S in Ar
Zeitablenkung 50 µsec/cm

LITERATURVERZEICHNIS

1) W.Jost , Die Naturwissenschaften 49, 171 (1962)
Angewandte Chemie 23, 919 (1962)

2) E.F.Greene und J.P.Toennies , "Chemische Reaktionen in Stoßwellen", D.Steinkopff Verlag, Darmstadt 1959

3) A.G.Gaydon, G.H.Kimbell und H.B.Palmer , Proc.Roy.Soc. A 276, 461 (1963)

4) R.E.Huffman und N.Davidson , J.Am.Chem.Soc. 81,2, 2311(1959)

5) J.Troe , Dissertation Göttingen (1965)

6) A.G.Gaydon, G.H.Kimbell und H.B.Palmer , Proc.Roy.Soc. A 279, 313 (1964)

7) H.A.Olschewski , Diplomarbeit Göttingen (1964) , siehe auch K.W.Michel, H.A.Olschewski, H.Richtering und H.Gg.Wagner , Z.Phys.Chem. N.F. (im Druck)

8) Tables of Thermal Properties of Gases, Circular of the National Bureau of Standards 564 (Washington , 1955)

9) B.J.McBride und S.Gordon, J.Chem.Phys. 35, 2198 (1961)

10) A.G.Gaydon und I.R.Hurle , "The Shock-Tube in High-Temperature Physics" (Chapman and Hall Ltd , London , 1963)

11) B.P.Levitt und D.B.Sheen , J.Chem.Phys. 41, 584 (1964)

12) W.H.Wurster, C.E.Treanor und H.S.Glick , J.Chem.Phys. 29, 250 (1958)

13) P.Warneck, F.F.Marmo und J.O.Sullivan , J.Chem.Phys. 40, 1132 (1964)

14) A.J.Merer , Disc.Farad.Soc. 35, 127 (1963)

15) A.D.Walsh , J.Chem.Soc. 467, 2266 (1953)

16) J.Troe , Diplomarbeit Göttingen (1964) siehe auch
W.Jost, K.W.Michel, J.Troe und H.Gg.Wagner ,
Z.Naturforschg. 19a, 59 (1964)

17) K.E.Shuler , J.Chem.Phys. 21, 624 (1953)

18) R.Colin, P.Goldfinger und M.Jeunehomme ,
Trans.Farad.Soc. 60, 307 (1964)

19) H.B.Palmer , Private Mitteilung (1964)

20) B.Kleman , Canad.J.Phys. 41, 2034 (1963)

21) A.E.Douglas und I.Zanon , Canad.J.Phys. 42,627 (1964)

22) A.E.Douglas , Canad.J.Phys. 36, 147 (1958)

23) G.Herzberg , "Spectra of Diatomic Molecules"
D.Van Nostrad Company, Inc. New York, (1964)

24) S.A.Losev, N.A.Generalov und V.A.Maksimenko ,
Dokl.Akad.Nauk SSSR 150, 839 (1963)

25) W.O.Davies , J.Chem.Phys. 41, 1846 (1964)

26) T.A.Brabbs, F.E.Belles und S,A.Zlatarich ,,
J.Chem.Phys. 38, (1939)

27) V.Griffing und K.V.Laidler , 3.Sympos.Combust. ,
Madison, Wisconsin 1948, 432 (1949)

28) W.M.Jones und N.Davidson , J.Am.Chem.Soc. 84,3, 2868 (1962)

29) S.H.Bauer, G.L.Schott und R.E.Duff ,
J.Chem.Phys. 28, 1089 (1958)

30) C.F.Goodeve und N.O.Stein , Trans.Farad.Soc. 27, 393 (1931)

31) K.Watanabe und A.S.Jursa . J.Chem.Phys. 41, 1650 (1964)

32) G.Porter , Discuss. Farad.Soc. 9, 60 (1950)

33) R.W.B.Pearse, A.G.Gaydon , "Identification of Molecular Spectra" (Chapman und Hall, London 1963)

LEBENSLAUF

Am 10. Mai 1938 wurde ich , Hans-Alexander Olschewski , als Sohn des Facharztes für Lungenkrankheiten Alfred Olschewski und seiner Ehefrau Hanna , geb. Klein , in Heilsberg in Ostpreußen geboren.

Seit 1949 besuchte ich in Bremerhaven die Wilhelm-Raabe-Schule und beendete den Schulbesuch im Jahre 1958 mit bestandener Reifeprüfung.

Im Mai 1958 immatrikulierte ich mich an der Georg-August-Universität in Göttingen. Im Sommersemester 1961 legte ich dort mit Erfolg das Diplomvorexamen in Physik ab. Seit September 1961 arbeitete ich im Institut für physikalische Chemie der Universität unter Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Jost an meiner Diplomarbeit mit dem Thema "Untersuchung des homogenen thermischen Zerfalls von CO_2 in Stoßwellen". Im Dezember 1963 legte ich mit Erfolg die Diplomprüfumg für Physiker ab.

Ebenfalls unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Jost und von Herrn Privatdozenten Dr. H. Gg. Wagner untersuchte ich anschließend experimentell den homogenen Zerfall dreiatomiger Moleküle in Stoßwellen. Bevorzugt wurden SO_2, CS_2, H_2O und H_2S untersucht. In diesem Zusammenhang ist die vorliegende Dissertation über das Thema "Experimentelle Untersuchungen des homogenen thermischen Zerfalls dreiatomiger Moleküle in Stoßwellen" entstanden.

Druck: Gerd Wasmund, Köln, Dasselstraße 24, Ruf 23 02 22